Über Indandion und Bindon.

(Diketohydrinden und Anhydrobisdiketohydrinden.)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Hugo Pfannenstiel

aus Regenstauf.

Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig

Großbetrieb für Dissertationsdruck

1914.

Von der Fakultät angenommen den 18. November 1913.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552714_0051

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn **Prof. Dr. Wilhelm Wislicenus,**

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Durchführung in freundlichster Weise unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir

Herrn **Prof. Dr. R. F. Weinland**

für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen herzlichst zu danken.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung 1

B. Allgemeiner Teil.

I. Über die Kondensationsprodukte des Indandions 6
1. Kondensation von Bindon mit Indandion 8
a) Triindon 8
b) Tribenzoylenbenzol 15
2. Kondensationsprodukte des Bindons mit sich selbst 20
Rhodobindon 20
II. Die Anilinderivate von Indandion und Bindon 27
III. Reduktion des Bindons 34
IV. Methylierung des Bindons 36
V. Ammoniakderivate von Bindon und Methylbindon 40

C. Experimenteller Teil.

Triindon 45
Aufspaltung des Bindons in alkalischer Lösung 47
Einwirkung von Schwefelsäure auf Triindon 47
Ammonsalz des Triindons 48
Kaliumsalz des Triindons 49
Monobromtriindon 49
Reduktion des Triindons 50
Spaltung des Triindons mit Phenylhydrazin 51
Spaltung des Triindons mit Anilineisessig 52
Reaktion des Triindons mit Alkali und Aceton 53
Reaktion des Triindons mit Benzaldehyd 53

Tribenzoylenbenzol 53
Reduktion des Tribenzoylenbenzols 55

Rotes Kondensationsprodukt (Rhodobindon) . . . 56
Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Rhodobindon 58
Natriumsalz des mit alkoholischer Natronlauge aufgespaltenen Rhodobindons 59
Aufspaltung des Rhodobindons zu Tribenzoylenbenzol . . . 60

Seite

Quantitative Aufspaltung durch wäßriges Ammoniak 60
Aufspaltung des Rhodobindons mit Pyridin 61
Spaltung des Rhodobindons mit Schwefelsäureeisessig 61
Spaltung mit Anilineisessig 62
Aniltribenzoylenbenzol 63
Abspaltung von Aniltribenzoylenbenzol 63
Reduktion des aufgespaltenen Rhodobindons 64
Aufspaltung des reduzierten Rhodobindons 65

Anilinderivate des Indandions 67
Monoanilindandion 67
Dianilindandion 69
Hydrochlorid von Dianilindiandion 71
Monosulfat des Dianilindandions 72
Bisulfat des Dianilindandions 73
Acetate des Dianilindandions 74
Überführung des Monoanilindandions in Bindonanil 75
Abspaltung des Anilidorestes von Monoanilindandions 76
Überführung des Dianilindandions in Bindonanil 76
Abspaltung des Anilidorestes von Dianilindandion 77

Reduktion des Bindons (Dihydrobindon) 77
Monophenylhydrazon des Dihydrobindons 78
Diphenylhydrazon des Dihydrobindons 80

Methylierung des Bindons 81

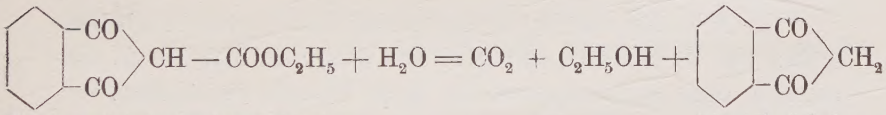
Reaktionsprodukte von Bindon und Methylbindon mit Ammoniak 82
Ammonsalz des Bindons 83
Ammoniakderivat des Methylbindonäthers 83
Hydrochlorid des Ammoniakmethylbindons 85
Acetylierung des Ammoniakmethylbindonäthers 86
Einwirkung von Eisessig auf Ammoniakmethylbindonäther . . . 87

Einleitung.

Im Jahre 1886 gelang es W. Wislicenus zum erstenmal mittels metallischem Natrium zwei verschiedene Ester unter Kondensation zu vereinigen. Seitdem ist eine große Anzahl solcher Esterkondensationen durchgeführt worden.

Zu den interessantesten Fällen solcher Kondensation gehört zweifellos die Reaktion zwischen Phthalsäureester und Essigester, welche vor 24 Jahren von W. Wislicenus und Kötzle[1]) ausgeführt worden ist.

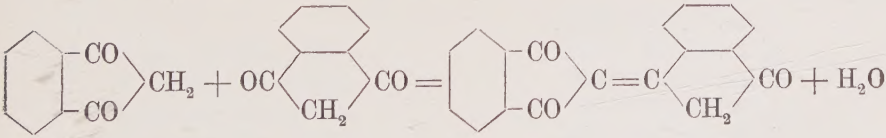
Das erste faßbare Produkt dieser Kondensation ist das Natriumsalz des Diketohydrindenkarbonsäureesters, das nach Ansäuern seiner wäßrigen Lösung beim Erwärmen leicht unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung in Diketohydrinden übergeht.



Diketohydrindenkarbonsäureester. Diketohydrinden.

Für dieses Diketohydrinden hat v. Kostanecki[2]) später den Namen „Indandion“ vorgeschlagen.

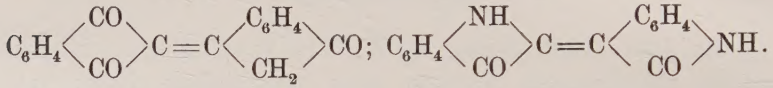
Indandion ist nun, wie ebenfalls W. Wislicenus und Kötzle (l. c.) gezeigt haben, dadurch ausgezeichnet, daß es sich sehr leicht — schon in wäßriger Lösung — zu Anhydrobisdiketohydrinden weiter kondensiert.



[1]) Ann. 252, 76 (1889).
[2]) Ber. 30, 1184 (1897).

Dieses Anhydrobisdiketohydrinden, das ich nach dem Vorschlage von W. Wislicenus[1]) „Bindon“ nenne, hat sehr bald wegen seiner interessanten Eigenschaften die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt.

Beachtenswert schien vor allem die Konstitutionsähnlichkeit des Bindons mit Rubindigo:



Diese Analogie mit Indigo hat V. Kaufmann[2]) zu einer Arbeit veranlaßt, in der er Körper zu konstruieren versuchte, die dem Indigweiß und dem Isatin entsprechen sollten.

Liebermann[3]) hat Reaktionsanalogien zwischen Bindon und Coerulignon studiert und dabei prächtig indigoblaue Derivate des Bindons isoliert, indem er Anilin, Toluidin und andere primäre Basen auf Bindon einwirken ließ.

Das Interesse für Bindon erreichte seinen Höhepunkt, als Liebermann und Voßwinkel[4]) die Vermutung aussprachen, daß Bindon die Muttersubstanz des Cochenillefarbstoffes bezw. der Karminsäure sein könnte.

Die Arbeiten von Fritz Ephraim[5]) sowie von C. Liebermann und Jos. Landau[6]) sind aus dieser Ansicht heraus entstanden, ohne Befriedigendes für diese Theorie zu bringen.

Diese Ansicht über die Abstammung des Cochenillefarbstoffes erwies sich später als irrig.

Bald nach Auffindung des Bindons wurde beobachtet,[7]) daß Bindon mit verschiedenen Kondensationsmitteln unter Verlust von Wasser reagiert.

Diese Kondensation führte zu zwei neuen Körpern, einem

---

[1]) Ber. 31, 2935 (1898).
[2]) Ber. 30, 385 (1897).
[3]) Ber. 30, 3137 (1897).
[4]) Ber. 30, 1739 (1897).
[5]) Ber. 31, 2084 (1898).
[6]) Ber. 34, 2149 (1901).
[7]) W. Wislicenus und Reitzenstein, Ann. 277, 372 (1893).

roten und einem gelben, von denen sich der eine in den anderen überführen ließ.

Von diesen Kondensationsprodukten wurde das gelbe durch v. Kostanecki und Laczkowski[1]) sowie durch die entscheidende Arbeit von Michael[2]) als Tribenzoylenbenzol erkannt. Auch die Konstitution des roten Kondensationsproduktes war wiederholt Gegenstand eingehender Studien. Hier sei kurz auf die diesbezüglichen Arbeiten von W. Wislicenus und Reitzenstein, v. Kostanecki und Laczkowski und von Fritz Ephraim[3]) hingewiesen.

Den genannten Forschern ist es nicht gelungen, das rote Kondensationsprodukt aufzuklären.

Eine umfangreiche Arbeit über Bindon hat später E. Hoyer[4]) veröffentlicht, in der er die Kondensationsfähigkeit der im Bindon vorhandenen CH_2-Gruppe mit Aldehyden durch Darstellung von Benzalbindon, Cinnamylidenbindon und p-Methoxybenzalbindon demonstrierte und gleichzeitig die Enolisierbarkeit der Gruppe $=C-CH_2-CO$ durch Darstellung verschiedener Äther, die sich von der Enolformel $=C-CH=COH$ ableiten, nachwies.

Außer diesen Reaktionen war von Bindon die Spaltbarkeit des Moleküls durch Phenylhydrazin[5]) sowie der leichte Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Brom beobachtet worden.[6])

So war also fast jede einzelne Atomgruppe im Bindon durch charakteristische Reaktionen ausgezeichnet.

Trotzdem barg dieses Gebiet zu Anfang meiner Arbeit noch viel Wissenswertes, und auch heute ist es nicht etwa erschöpft, sondern sogar erweitert.

In nachfolgender Arbeit habe ich mich zunächst an ältere Probleme gewagt. Unter diesen steht an erster Stelle die Auf-

---

[1]) Ber. 30, 2143 (1897).
[2]) Ber. 39, 1908 (1906).
[3]) Ber. 31, 2084 (1908).
[4]) Ber. 34, 3273 (1901).
[5]) W. Wislicenus und Reitzenstein, Ann. 277, 370 (1893).
[6]) W. Wislicenus und Kötzle, Ann. 255, 78 (1889).

klärung des von W. Wislicenus und Reitzenstein[1]) erstmalig beobachteten roten Kondensationsproduktes. Auch der von V. Kaufmann[2]) hergestellten Säure, die er kurzerhand als Diphthalyläthan erklärte, habe ich einen Teil meiner Arbeit gewidmet, nachdem Nathanson[3]) sowie Gabriel und Leupold[4]) längst bewiesen haben, daß diesem sogen. Diphthalyläthan eine andere Formel zukommen muß, als Kaufmann ihm zuteilte.

Anschließend an die Kondensationsprodukte — zu denen nach meiner Auffassung auch das sogen. Diphthalyläthan gezählt werden muß — habe ich dann die Kondensationsfähigkeit von Bindon und Indandion mit Anilin genauer studiert.

Weiterhin wurde die von W. Wislicenus und Kötzle[5]) ohne Erfolg versuchte Reduktion des Bindons wieder aufgenommen und die Konstitution des erzielten Reduktionsproduktes festgestellt.

Durch die Darstellung des Methylbindonäthers von E. Hoyer[6]) sowie durch eine kurze Notiz aus einer Arbeit von Heinrich Körber[7]) angeregt, habe ich außerdem die Methylierung des Bindons in der Ketoform versucht und — gleichzeitig mit Hantzsch[8]) — zum Ziele geführt.

Schließlich habe ich noch nicht beobachtete Reaktionen des Bindons mit Ammoniumacetat und des Methyl- und Benzalbindons mit Ammoniak festzustellen vermocht, die teilweise zu neuen Kondensationsprodukten des Bindons zu führen scheinen.

Wie wohl selten eine Substanz zeigt Bindon in seinen Derivaten Farbenfülle und Farbenpracht.

Ich erinnere hier nur an die schön violettrote Lösung des Alkalisalzes des Bindons und an die leuchtend grüne Farbe einer Alkalisalzlösung des Kaufmannschen Diphthalyläthans sowie an die intensiv indigoblaue Lösung des Liebermannschen

---

[1]) Ann. 277, 370 (1893).
[2]) Ber. 30, 385 (1897).
[3]) Ber. 26, 2582 (1893).
[4]) Ber. 31, 1160 (1898).
[5]) Ann. 255, 78 (1889).
[6]) Ber. 34, 3273 (1901).
[7]) Diss. Würzburg 1902.
[8]) Hantzsch und Zortmann, Ann. 392, 322 (1912).

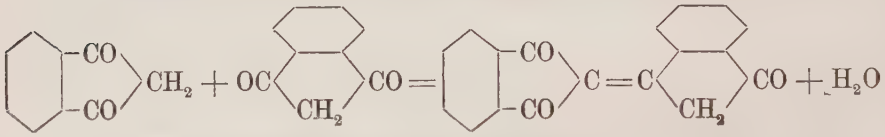
Anilinderivates, die durch Zusatz von Alkali rein rot wird. In gelben und roten Farbentönen repräsentieren sich die beiden Methylbindone und die beiden Kondensationsprodukte des Bindons. Prächtig violette und blaue Farben finden wir bei dem Ammoniakderivat des Methylbindonäthers.

Diese Farbenskala würde Bindon besonders geeignet erscheinen lassen zu farbtheoretischen Studien.

Allgemeiner Teil.

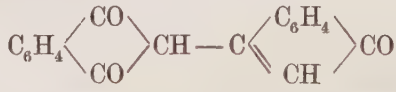
I. Über die Kondensationsprodukte des Indandions.

Der Kondensation von Indandion zu Bindon legt W. Wislicenus[1]) die Formulierung zugrunde:



Dieser Auffassung stellten neuerdings A. Hantzsch und J. Zortmann[2]) eine andere an die Seite, die sie für wahrscheinlicher halten.

A. Hantzsch will Bindon als das Kondensationsprodukt zweier enolisierter Diketohydrindene aufgefaßt wissen und empfiehlt dementsprechend die Formel:



Diese Ansicht leitet Hantzsch u. a. auch davon ab, daß die Kondensation in alkalischer Lösung stattfindet.

Nach meiner Erfahrung tritt aber die Kondensation in viel glatterer Weise in saurer Lösung ein. Ferner glauben Hantzsch und Zortmann, daß ihre Formel die Analogie zu dem enolisierbaren Phenylindandion mit der Gruppierung $CO-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CO$ besser zeige, indem sich Bindon unter ganz ähnlichen Bedingungen wie Phenylindandion isomerisiere.

Hiergegen ist zu bemerken, daß diese Analogie der Eno-

[1]) Ann. 252, 79 (1889).
[2]) Ann. 392, 322 (1912).

lisierbarkeit kein ausreichender Grund für Hantzschs Formel ist; denn auch Indandion mit der Gruppierung $CO — CH_2 — CO$ ist zweifellos enolisierbar, und die Wislicenussche Formel von Bindon erklärt die Enolisierbarkeit ebensogut. Beim Indandion ist die Enolisierung nicht direkt zu beobachten, weil hier sofort Kondensation zu Bindon eintritt.

Diese Kondensationsfähigkeit zeigt auch noch das Bindon, und hier besteht eine Analogie mit Indandion, die man als Stütze der Wislicenusschen Formel anführen könnte. Gegen die Hantzschsche Formel sprechen aber noch ganz andere, wichtigere Gründe:

Ganz abgesehen davon, daß die neue Formel zu der Annahme eines sehr merkwürdigen Verlaufes der Reaktion bei der Methylierung in der Ketoform zwingt, wie Hantzsch und Zortmann selbst zugeben, gestattet die vorgeschlagene Formel die Reaktion mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd nicht direkt zu erklären, die E. Hoyer[1]) einwandfrei nachgewiesen hat.

Ferner macht die neue Formel die von W. Wislicenus und Reitzenstein[2]) in so glatter Weise ausgeführte Spaltung durch Phenylhydrazin unmöglich.

Schließlich erschwert sie die Auslegung einiger Kondensationsreaktionen, die Gegenstand meiner Arbeit sein werden.

Diese Tatsachen veranlassen mich, meinen Kondensationen die alte Wislicenussche Bindonformel zugrunde zu legen und der Gruppe $= C — CH_2 — CO$ die Fähigkeit, Salze zu bilden, ganz ebenso zuzuschreiben wie der Gruppierung $CO — CH_2 — CO$.

Wenn Indandion so überaus leicht — schon in wäßriger Lösung — kondensiert, so kann es nicht überraschen, daß auch Bindon für Kondensationen leicht zugänglich ist. Sowohl die Gruppe CH_2 als auch gewisse CO-Gruppen des Bindons können kondensieren.

Bis jetzt sind Kondensationen mit Benzaldehyd,[3]) Zimt-

---

[1]) Ber. 34, 3270 (1901).
[2]) Ann. 277, 370 (1893).
[3]) Ber. 34, 3271 (1901).

aldehyd und Anisaldehyd [1]) einerseits, mit Anilin,[2]) Hydroxylamin,[3]) Phenylhydrazin [3]) andererseits durchgeführt worden.

Im nachfolgenden sollen vor allem die Kondensationen behandelt werden, die Bindon mit Indandion und mit sich selbst einzugehen vermag.

W. Wislicenus und Reitzenstein haben als Erste die Weiterkondensation des Bindons beobachtet und als Kondensationsprodukt in erster Linie einen roten Körper beschrieben und analysiert. Auch einen gelben konnten sie bei der Kondensation des Bindons mit Essigsäureanhydrid isolieren.

Endlich hat V. Kaufmann[4]) in seinem Diphthalyläthan einen gelben Körper beschrieben, der sich ebenfalls als ein hierhergehöriges Kondensationsprodukt erwies.

1. Kondensation von Bindon mit Indandion.

a) Triindon.

Kocht man Bindon in alkalischer oder noch besser in ammoniakalischer, wäßriger Lösung längere Zeit, so bleibt beim Filtrieren der Lösung am Filter ein grüner Körper zurück, der das Salz einer gelben Säure ist. Von dieser Säure hat V. Kaufmann zum erstenmal berichtet. Er war der Ansicht, daß es sich um ein Oxydationsprodukt des Indandions handeln würde, weil er es aus Indandion in alkalischer Lösung erhielt, und glaubte die Ausbeute verbessert zu haben, wenn er Luftsauerstoff oder H_2O_2 einwirken ließ. Er teilte dem Körper die Formel eines Diphthalyläthans zu:

Gabriel und Leupold[5]) haben späterhin bewiesen, daß obige Formel einem anderen von ihnen bearbeiteten Körper zu-

[1]) Ber. 34, 3271 (1901).
[2]) Ber. 30, 3137 (1897).
[3]) Ann. 277, 370 (1893).
[4]) Ber. 30, 385 (1897).
[5]) Ber. 31, 1165 (1889).

kommt und daß Kaufmanns sogen. Diphthalyläthan eine andere noch unbekannte Konstitution haben muß.

Liebermann[1]) vermutete, daß die Kaufmannsche Substanz mit dem von Gabriel und Michael[2]) zuerst beschriebenen „Äthindiphthalyl" identisch sei, was aber Gabriel und Leupold[3]) bestreiten.

Wegen der ganz allgemeinen Bildung dieses Diphthalyläthans bei verschiedenen Kondensationsreaktionen mit Indandion habe ich diesem Körper meine Aufmerksamkeit zugewandt.

Die Bildungsweisen im Verein mit den Reaktionen des Körpers haben mich zu der Überzeugung gebracht, daß in dem Kaufmannschen „Diphthalyläthan" ein neues Kondensationsprodukt des Indandions vorliegt. Die Analyse des Körpers weist auf eine Kondensation von einem Molekül Bindon mit einem Molekül Indandion oder von drei Molekülen Indandion hin.

Das von mir untersuchte Produkt war aus Nitrobenzol umkristallisiert und ganz einheitlich. Es bildet feine Nädelchen und hat wie die übrigen Kondensationsprodukte des Indandions keinen Schmelzpunkt. (Es sintert langsam zwischen 250° und 280° unter Grünfärbung des Schmelzpunktröhrchens zusammen.) Sein Kohlenstoffgehalt ist um 6 % höher wie der von V. Kaufmann gefundene.

Vor allem sind die von mir genau studierten Bildungsweisen des Kaufmannschen Körpers Kondensationsreaktionen. Von den vielen Bildungsweisen seien hier nur einige angeführt.

Er entsteht neben verschiedenen anderen Körpern:

1. wenn Bindon oder Indandion längere Zeit in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung erhitzt wird;

2. wenn man das Natriumsalz des Diketohydrindenkarbonsäureesters in Eisessig zersetzt, oder, was schließlich auf dasselbe hinauskommt, wenn man Indandion mit Natriumacetat und Eisessig im Einschlußrohr auf 130—150° erhitzt;

---

[1]) Ber. 30, 3142 (1897).
[2]) Ber. 10, 1560 (1877).
[3]) Ber. 31, 1160 Anm. (1898).

3. beim Erhitzen von Bindon mit Ammoniumacetat in alkoholischer Aufschlemmung oder in Eisessiglösung;

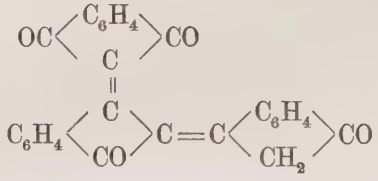
4. beim Erhitzen von Indandion auf etwa 130°;

5. beim Behandeln von Indandion mit 10%igem wäßrigen Ammoniak im Einschlußrohr bei einer Temperatur von 100°;

6. wenn man Indandion mit Eisessigschwefelsäure (9 Teile Eisessig, 1 Teil Schwefelsäure) auf dem Wasserbade erwärmt.

Bei den unter 4 erwähnten Versuchen wurde auch bei gänzlichem Ausschluß von Luftsauerstoff gearbeitet. Es zeigte sich, daß der Körper dabei in gleicher Weise entsteht. Von einem Oxydationsvorgang kann also hier nicht die Rede sein.

Auf Grund der Bildungsweisen, der Eigenschaften und der Reaktionen des Körpers möchte ich folgende Formulierung in Vorschlag bringen:



Wegen der schon aus der Formel ersichtlichen Analogie mit Bindon bezeichne ich den Kaufmannschen Körper in Zukunft mit Triindon.

Die Eigenschaften des Triindons sind ganz analog denen des Bindons.

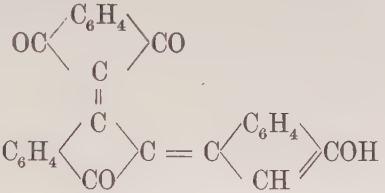
Es kann ebenso wie Bindon mit Basen Salze bilden. Dies beweist, daß in diesem Körper die Gruppe $=C-CH_2-CO$ noch unversehrt ist. Die Salze des Triindons sind grün gefärbt.

Die tiefgrüne, alkoholische Lösung der Alkalisalze des Triindons wird durch Zusatz von Säuren selbst von Essigsäure entfärbt. Es scheidet sich aus der Lösung die freie, gelbgrüne Säure aus.

Versetzt man aber die stark alkalische oder ammoniakalische grüne Lösung des Salzes mit Essigsäure, so tritt nur Abschwächung der grünen Farbe ein und die Lösung wird nicht, auch nicht beim Erhitzen oder langen Stehen, entfärbt. Das unter diesen Umständen in der Flüssigkeit befindliche Alkali-

oder Ammoniumacetat verhindert die Zerlegung des Salzes. Umgekehrt wird eine Aufschlemmung der freien Säure in Eisessig durch Erhitzen mit Alkaliacetat grün gefärbt. Mineralsäuren entfärben die grüne Lösung auch bei Gegenwart von Natriumacetat. Dieselben Verhältnisse findet man übrigens, wenn auch in schwächerm Maße, beim Bindon vor.

Wie reines Bindon alkalifreiem Alkohol schwach rote Farbe erteilt, so nimmt Alkohol, in dem keine Spur Alkali nachweisbar ist, durch Triindon die grüne Farbe der Alkalisalze dieses Körpers an. Man wird nicht fehl gehen, wenn man die grüne Farbe der freien Enolform zuschreibt, die beim Lösen zu einem kleinen Teil entsteht:



Triindon wird von konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe aufgenommen. Auch bei monatelangem Stehen oder kurzem Erwärmen auf 100° bleibt konzentrierte Schwefelsäure ohne Einfluß auf den Körper.

Wie später gezeigt werden soll, habe ich in einer Mischung von Eisessig und Anilin ein Reagens gefunden, das gestattet, alle Doppelbindungen der Kondensationsprodukte des Indandions — soweit sie nicht zyklisch angeordnet sind — aufzuspalten.

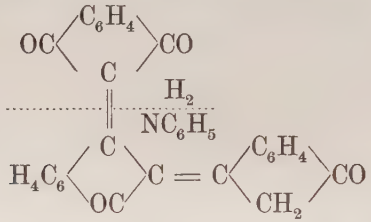
Und gerade der Umstand, daß Triindon ebenfalls aufgespalten wird, spricht dafür, daß hier wiederum ein Kondensationsprodukt vorliegt.

Kocht man Triindon mit Anilin und Eisessig im Überschuß, so entsteht in ebenso glatter Weise wie aus Bindon das Liebermannsche Anilidoprodukt des Bindons.

Verdünnt man die entstandene Eisessiglösung des Anilidobindons stark mit Wasser, so fällt das blaue Anilidobindon aus. Das Filtrat davon ist stark rot gefärbt, eine Erscheinung, die auch bei der Herstellung von Anilidobindon aus Bindon, wenn auch in schwächerem Maße, zu beobachten ist.

Aus der roten Lösung läßt sich durch Versetzen mit gesättigter Kochsalzlösung ein roter Körper isolieren, der das Salz einer Base ist, die durch Kondensation von Indandion mit Anilin entsteht, wie in einem späteren Abschnitte gezeigt werden soll.

Die Spaltung läßt sich in folgender Weise formulieren:



Wenn Liebermann[1]) behauptet, daß das Kaufmannsche Diphthalyläthan mit Anilin keine blaue Reaktion zeigt, so ist dieser Irrtum darauf zurückzuführen, daß er seine Reaktion mit dem von Gabriel und Leupold hergestellten Bisdiketohydrinden anstellte, das er mit obigem Körper von Kaufmann für identisch erachtete.

Führt man weiterhin mit Triindon die Spaltung mit Phenylhydrazin in der von W. Wislicenus und Reitzenstein[2]) angegebenen Weise durch, so entsteht hier lediglich das Diphenylhydrazon des Indandions.

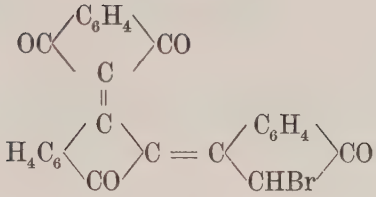
$$C_{27}H_{14}O_4 + 6\,H_2N—NHC_6H_5 = 3\,C_{21}H_{18}N_4 + 4\,H_2O.$$

Da sich im Indandion sowie im Bindon die Wasserstoffatome leicht durch Brom ersetzen lassen, so habe ich versucht, diese Reaktion auch bei Triindon durchzuführen. Eine Reaktion mit Brom tritt auch hier leicht ein, und die Analyse zeigt, daß ein Monobromderivat des Triindons resultiert, selbst wenn ein Überschuß von Brom angewandt wird.

Aus der Literatur über Brombindon[3]) ersieht man, daß ein Überschuß von Brom bei der Reaktion nicht genügt, zum Dibromprodukt zu gelangen. Es ist also auch hier wieder eine völlige Übereinstimmung mit Bindon zu beobachten.

---

[1]) Ber. 30, 3139 (1897).
[2]) Ann. 277, 370 (1893).
[3]) E. Hoyer, Ber. 34, 3270 (1901).



Endlich wurde die bei Bindon so leicht durchzuführende Reduktion in alkalischer Lösung auch beim Triindon versucht. Sie ist mit kleinen Abänderungen in der Methode auch hier leicht auszuführen. Auffallenderweise ist zwischen den so erzielten Reduktionsprodukten ein wesentlicher Unterschied insofern, als das Reduktionsprodukt des Triindons in alkalischer Lösung überaus leicht durch den Sauerstoff der Luft in das nicht reduzierte Produkt zurückverwandelt wird, während es beim reduzierten Bindon nicht gelungen ist, es wieder zu Bindon zu oxydieren.

Schließlich sei hier noch auf eine nicht näher studierte, sehr interessante Reaktion des Triindons aufmerksam gemacht. Versetzt man eine Suspension des Körpers in Aceton mit Alkalilauge, so löst sich der Körper sehr leicht. Erwärmt man die entstandene tiefgrüne Lösung aber kurze Zeit, so verschwindet die grüne Farbe sehr bald. Die Lösung wird braun. Durch Ansäuern derselben entsteht eine gelblich-weiße Fällung, die aus Äther oder Alkohol umkristallisiert im Verhältnis zu Triindon einen recht niederen Schmelzpunkt aufweist. Der niedere Schmelzpunkt sowie einige Eigenschaften des Körpers machen es möglich, daß es sich hier um eine Aufspaltung — vielleicht unter gleichzeitiger Reaktion der Spaltstücke mit Aceton — handeln könnte.

Was nun die Bildung des Triindons beim Kochen einer alkalischen Bindonlösung anlangt, so muß hierbei unbedingt eine teilweise Spaltung des Bindons in Indandion angenommen werden.

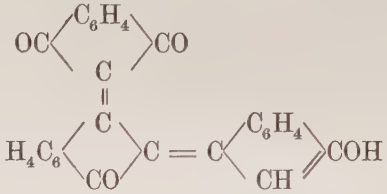
Diese Annahme schien zunächst etwas gewagt, bis eine zufällige Beobachtung mir den Weg zeigte, die angenommene Spaltung wirklich nachweisen zu können.

Beim Studium der Bildungsweisen des Triindons ist unschwer

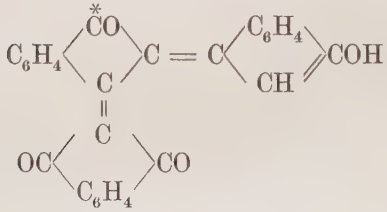
zu erkennen, daß es nur bei Gegenwart von Basen in erheblicher Menge entsteht.

Wenn Bindon mit Indandion vorzugsweise in alkalischer Lösung unter Bildung von Triindon kondensiert, so muß man annehmen, daß auch das Salz des Bindons diese Kondensation ausführen kann. Bei einer solchen Kondensation sind nur zwei Fälle möglich:

I.



II.



Von diesen beiden Fällen scheint nur der erste in Betracht zu kommen. Ein Körper der Formel II müßte in konzentrierter Schwefelsäure unbedingt in das im nächsten Kapitel zu besprechende Tribenzoylenbenzol übergehen, zu dessen Bildung in saueren Kondensationsmitteln sonst starke Neigung vorliegt, da ein neuer Sechsring entstehen kann. Überhaupt scheint die in obiger Formel mit * bezeichnete CO-Gruppe bei Gegenwart von Basen die reaktionsfähigere zu sein. Hier möchte ich darauf hinweisen, daß auch in Eisessig die Gegenwart von Basen den Reaktionsverlauf beeinflußt. Ich habe schon oben angedeutet, daß Bindon in Eisessig durch Alkaliacetat enolisiert wird. Nur hierdurch wird erklärlich, daß die Kondensation in Eisessig bei Gegenwart von Alkaliacetat oder Ammoniumacetat in ähnlichem Sinne verläuft wie in alkalischer Lösung.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Kondensation in konzentrierten Mineralsäuren bewirkt wird. Hier entsteht vor-

zugsweise Tribenzoylenbenzol, wobei eine andere CO-Gruppe an der Kondensation beteiligt zu sein scheint.

Man könnte zu der Auffassung kommen, daß ein molekulares Gemisch von Bindon mit Indandion in alkalischer Lösung in sehr glatter Weise Triindon, in saurer Lösung ebenso leicht Tribenzoylenbenzol geben müßte. Es hat sich aber gezeigt, daß bessere Ausbeuten an diesen Kondensationsprodukten erzielt werden, wenn man von Indandion ausgeht. Hat man nämlich ein molekulares Gemisch von Bindon und Indandion, so kann Indandion nicht nur mit Bindon, sondern ebenso gut mit sich selbst kondensieren. Alles mit sich selbst kondensierende Indandion wird aber der angestrebten Kondensation zu Triindon oder Tribenzoylenbenzol entzogen. So wird es verständlich, daß die Ausbeuten wesentlich besser werden, wenn man von Indandion ausgeht.

b) Tribenzoylenbenzol.

Als zweites Kondensationsprodukt des Bindons mit Indandion kommt wiederum ein gelber Körper in Betracht. In seinem Wesen ist der nun zu besprechende Körper grundverschieden von dem Triindon.

Während bei der Bildung von Triindon beim Zusammentritt eines Bindons mit einem Indandion ein Wasser abgespalten wird, treten hier bei sonst gleicher Reaktion zwei Moleküle aus.

Das Produkt dieses Kondensationsverlaufes ist das bereits aus vielerlei Substanzen dargestellte Tribenzoylenbenzol.

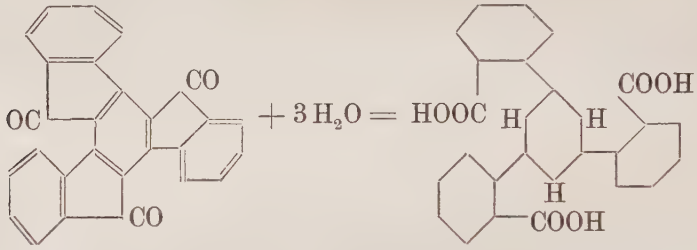
Zuerst von Gabriel und Michael[1]) beim Erwärmen der Phthalylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten, wurde es bald darauf von Liebermann[2]) und Bergami durch Oxydation von „Truxen“ dargestellt.

Hausmann[3]) erhielt aus Alphahydrinden durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure Tribenzylenbenzol, welches er durch Oxydation in Tribenzoylenbenzol überführen konnte. In neuester Zeit hat Dziewonski[4]) Tribenzoylenbenzol durch Oxydation

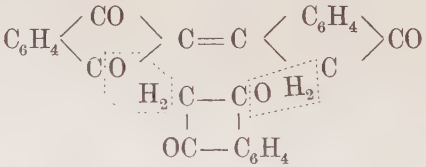
[1]) Ber. 10, 1551 (1877).
[2]) Ber. 11, 1007 (1878).
[3]) Ber. 22, 2024 (1889).
[4]) Ber. 46, 2157 (1913).

und darauffolgender Kohlensäureabspaltung aus Dekacyklen erhalten.

Über die Geschichte und Konstitution des Tribenzoylenbenzols hat Michael[1]) eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er zunnächst als beste Darstellungsmethode das Erhitzen von Natriumdiketohydrindenkarbonsäureester mit starker Salzsäure im Einschmelzrohr beschreibt. In Ergänzung früherer Arbeiten von Gabriel und Michael schildert er die Überführung in Phenyltribenzoesäure durch Schmelzen mit Kali, womit der Beweis für die Konstitution geliefert ist.



Michael hat seine Synthese offenbar in Anlehnung an eine Arbeit von v. Kostanecki und Laczkowski[2]) ausgearbeitet, welche Tribenzoylenbenzol beim Erhitzen von Indandion mit Bindon erhielten.



Ich habe gefunden, daß die Kondensation am einfachsten und ohne Anwendung eines Einschmelzrohres gelingt, wenn man Indandion mit Eisessigschwefelsäure im bestimmten Mischungsverhältnisse auf dem Wasserbade erhitzt.

Das Tribenzoylenbenzol ist eine sehr charakteristische Substanz. Sie kristallisiert nach den gegebenen Beschreibungen aus hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Nitrobenzol, Kumol, Pyridin,

[1]) Ber. 39, 1908 (1906).
[2]) Ber. 30, 2138 (1897).

Xylol, weniger gut aus dem nur schwer lösenden Benzol in charakteristischen, feinen, schön gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt so hoch, daß sich genaue Angaben über ihn nicht vorfinden. Da nach meiner Beobachtung beim Erhitzen im Reagenzrohr über freier Flamme ein rasches Schmelzen erfolgt, so stellte ich den Schmelzpunkt in geschmolzenem Chlorzink fest. Er liegt bei ca. 415°.

Charakteristisch ist auch noch die braunrote Farbe, mit der sich Tribenzoylenbenzol in kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst. Aus dieser Lösung fällt es beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus.

Bemerkenswert ist endlich die auffallend geringe Reaktionsfähigkeit. Es wird von Kalilauge nicht angegriffen und kann aus Anilin unverändert umkristallisiert werden, seine CO-Gruppen kondensieren also mit Anilin nicht mehr. Auch aus Bindon kann man Tribenzoylenbenzol erhalten. Indessen finden sich hierüber in der Literatur mehrere irrtümliche Angaben.

Die erste stammt von v. Kostanecki und Laczkowski.[1]) Diese Forscher haben sich mit dem roten Kondensationsprodukt beschäftigt, welches zuerst von W. Wislicenus und Reitzenstein[2]) durch Behandeln von Bindon mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten wurde, und dessen Konstitution ich im folgenden Abschnitte behandeln werde.

v. Kostanecki und Laczkowski glauben, daß diesem roten Kondensationsprodukt die rote Farbe nicht eigentümlich ist, weil es sich durch einmaliges Umkristallisieren aus Pyridin in gelbes Tribenzoylenbenzol verwandelt. Sie nehmen auf Grund dieser an sich richtig beobachteten Erscheinung an, daß das rote Kondensationsprodukt nichts anderes als unreines Tribenzoylenbenzol sei, welches daher direkt aus Bindon entstehe.

Die zweite unrichtige Bemerkung findet sich bei F. Ephraim,[3]) welcher angibt, daß das rote Kondensationsprodukt von W. Wislicenus und Reitzenstein sich durch Kochen in alkoholischer

---

[1]) Ber. 30, 2138 (1897).
[2]) Ann. 277, 367 (1893).
[3]) Ber. 31, 2084 1898).

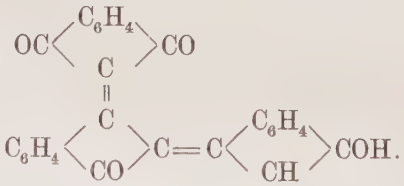
Suspension quantitativ in gelbes Tribenzoylenbenzol verwandeln lasse. Auch hier ist die Erscheinung richtig beobachtet. Die Bemerkung, daß es quantitativ sich umsetze, ist aber falsch und ebenso die Deutung.

Die Aufklärung dieser von v. Kostanecki und Laczkowski sowie von F. Ephraim geschilderten Übergänge des roten Kondensationsproduktes wird im nächsten Kapitel gegeben werden.

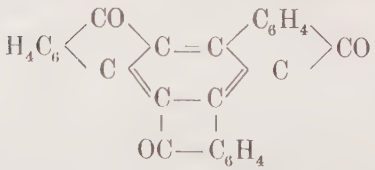
Das Tribenzoylenbenzol kann aus Bindon — außer auf dem noch zu schildernden Umweg über das rote Kondensationsprodukt — nur dann entstehen, wenn auf Bindon freies Indandion einwirken kann.

Im vorigen Kapitel ist gezeigt worden, daß bei Gegenwart von Alkali oder Natriumacetat Triindon entsteht. Wenn man gleichzeitig Natriumacetat und Eisessig anwendet, so erhält man Triindon neben Tribenzoylenbenzol. Eisessig und Schwefelsäure dagegen gibt weitaus als Hauptprodukt Tribenzoylenbenzol neben geringen Mengen Triindon. Man muß also annehmen, daß bei Gegenwart von Alkali oder Natriumacetat Bindon mit einer anderen Ketogruppe reagiert, als wenn es in saurer Lösung mit Indandion zusammentritt.

I.



II.



Man sieht, daß im ersten Falle nicht so viel Wasser austreten kann, dafür aber eine enolisierbare und daher salzbildende Ketogruppe übrigbleibt, während im zweiten Falle durch den weiteren Austritt von Wasser das der Salzbildung nicht mehr

fähige und überhaupt sehr schwierig angreifbare Tribenzoylenbenzol entsteht.

Die Bildung von Tribenzoylenbenzol in vorzugsweise saurer Lösung ist aus theoretischen Überlegungen einleuchtend. Da nämlich dem Bindon in alkalischer Lösung die CH_2-Gruppe fehlt, die bei der Bildung von Tribenzoylenbenzol notwendig beteiligt sein muß, so kann Tribenzoylenbenzol in alkalischer Lösung nur in ganz geringen Mengen entstehen.

Außer der Aufspaltung des Tribenzoylenbenzols in der Kalischmelze, die von Michael ausgeführt wurde, sind bisher Reaktionen des Tribenzoylenbenzols nicht bekannt geworden.

Um so eigenartiger und interessanter erscheint deshalb eine Reaktion, die zu einem Reduktionsprodukt dss Tribenzoylenbenzols führt.

Schlemmt man Tribenzoylenbenzol in alkoholischem Natron auf und erhitzt mit etwas Zinkstaub einige Minuten zum Sieden, so geht Tribenzoylenbenzol mit brauner Farbe in Lösung. Diese alkalische Lösung ist sehr unbeständig. In wenigen Minuten oxydiert sie sich wieder. Es entsteht wieder Tribenzoylenbenzol, das dann ohne erneute Reduktion nicht mehr gelöst werden kann.

Durch Säuren aus der braunen Lösung gefällt, sowie in trockenem Zustand scheint das Reduktionsprodukt beständig zu sein.

Die Analysen des Reduktionsproduktes scheinen auf eine Addition von 6 Wasserstoffatomen hinzudeuten. Eine endgültige Entscheidung hierüber konnte aber bisher nicht getroffen werden. Die Unbeständigkeit dieses Reduktionsproduktes im Verein mit einer Größe des Moleküls, bei der einige Wasserstoffatome nur Zehntel eines Prozentes ausmachen, gestalten die Verhältnisse hier besonders schwierig.

Das Reduktionsprodukt des Tribenzoylenbenzols habe ich, wie später gezeigt werden wird, auch noch auf eine andere Weise erhalten können.

Über die Konstitution des reduzierten Tribenzoylenbenzols können erst spätere Arbeiten entscheiden.

2. Kondensation von Bindon mit sich selbst.

Rhodobindon.

$C_{36}H_{16}O_4$.

Während man sich die bisher besprochenen Kondensationsprodukte durch Reaktionen zwischen Bindon und Indandion entstanden denken kann, stellt das nun zu besprechende rote Derivat ein Kondensationsprodukt zweier Bindonmoleküle unter Austritt von zwei Molekülen Wasser dar.

$$2\,C_{18}H_{10}O_3 = C_{36}H_{16}O_4 + 2\,H_2O.$$

Zum erstenmal hergestellt wurde der Körper von W. Wislicenus und Reitzenstein[1]) durch Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Bindon.

v. Kostanecki und Laczkowski[2]) haben sich später mit dem roten Körper beschäftigt und kamen zu der Ansicht, daß dieser mit Tribenzoylenbenzol identisch ist. Sie fanden, daß ein einmaliges Umkristallisieren aus Pyridin genügt, um reines, gelbes Tribenzoylenbenzol aus dem roten Körper zu erhalten, und schlossen deshalb, daß die Farbe dem Körper als Verunreinigung anhaftet.

F. Ephraim[3]) hat den roten Körper in alkoholischer Suspension in Tribenzoylenbenzol übergeführt. Er glaubte eine quantitative Umwandlung erreicht zu haben und kommt zu dem Schluß: „Die gelbe Verbindung besitzt also dieselbe Zusammensetzung wie die rote. Beide mögen sich sterisch oder durch die Größe des Moleküls unterscheiden".

Der Irrtum der genannten Forscher ist insofern erklärlich, als die beiden Formeln des roten Kondensationsproduktes $C_{36}H_{16}O_4$ und des Tribenzoylenbenzols $C_{27}H_{12}O_3$ Vielfache der Formel C_9H_4O sind und dementsprechend gleiche Analysenzahlen ergeben müssen.

Es bleibt aber trotzdem bei der Betrachtung der ausgesprochen rein roten Farbe des Produktes auffällig, daß eine Identität mit dem gelben Tribenzoylenbenzol behauptet werden konnte.

---

[1]) Ann. 277, 372 (1893).
[2]) Ber. 30, 2143 (1897).
[3]) Ber. 31, 2089 (1898).

Ich änderte zunächst die von W. Wislicenus und Reitzenstein gegebene Vorschrift zur Darstellung des roten Kondensationsproduktes dahin ab, daß ich statt mit konzentrierter Schwefelsäure mit durch Eisessig verdünnter Schwefelsäure kondensierte.

Ich benutzte eine Lösung von 10 Teilen Schwefelsäure in 100 Teilen Eisessig.

Dies bedeutete einen wesentlichen Schritt vorwärts; denn ich konnte nun die Reaktion, die sonst mehrere Tage dauerte, innerhalb einiger Stunden am Wasserbade vollenden und erzielte überdies ein viel schöneres und einheitlicheres Produkt in vorzüglicher Ausbeute. Aus 10 g Bindon konnten so 6 g rotes Kondensationsprodukt erhalten werden.

Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erhält man einen einheitlichen, in wohlausgebildeten Nadeln kristallisierenden Körper von tiefroter Farbe.

Alle Versuche, den roten Körper direkt aus Indandion herzustellen, blieben erfolglos. Er entsteht nur bei vorsichtiger Kondensation von Bindon.

Energischere Reaktionen wie Kondensation mit zu konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade zerstören das rote Produkt unter Bildung von Tribenzoylenbenzol.

Die Analysen und die Reaktionen des roten Kondensationsproduktes sowie seines von F. Ephraim[1]) erhaltenen Anilidoproduktes lassen keinen Zweifel, daß in dem Körper ein Kondensationsprodukt vorliegt, das aus zwei Molekülen Bindon unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden ist.

Auch die von F. Ephraim dargestellten analogen Produkte aus Anhydro-bisdiketohydrindendikarbonsäure zeigen diesen Reaktionsverlauf deutlich.

Ephraim hat eine Tetrakarbonsäure des roten Kondensationsproduktes erhalten, die er Dianhydrobisdiketohydrindenkarbonsäure nennt und mit $C_{20}H_8O_6$ formuliert.

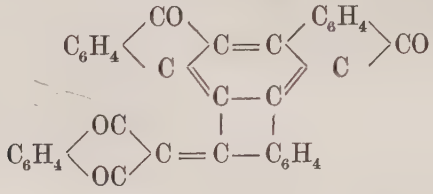
Nach meiner Ansicht muß diese Formel verdoppelt werden zu $C_{40}H_{16}O_{12}$.

---

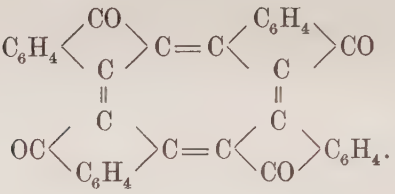
[1]) Ber. 31, 2089 (1898).

Für das rote Kondensationsprodukt aus Bindon kommen bezüglich seiner Konstitution nur zwei Möglichkeiten in Betracht:

I.



II.



Die Formel II eines Tetrabenzoylencyclooktatetraens würde nach der Entdeckung des Cyclooktatetraens durch Willstätter und Waser[1]) wohl in Betracht zu ziehen sein. Von den charakteristischen Eigenschaften des Ringes ist die Reduzierbarkeit vorhanden, dagegen stimmen die Spaltungsreaktionen, die ich genauer studiert habe, besser zur Formel I, die mir deshalb den Vorzug zu verdienen scheint.

Meinen Formulierungen lege ich daher im folgenden die Formel I zugrunde.

Wegen der Farbe des Körpers werde ich ihn in Zukunft Rhodobindon nennen.

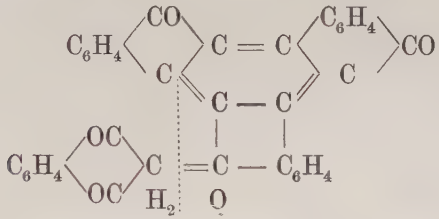
Als Stütze für die Formel I darf in erster Linie der leichte Übergang des Körpers in Tribenzoylenbenzol angesehen werden. Dieser Übergang ist aber kein quantitativer, wie F. Ephraim meint, sondern er findet stets unter Abspaltung von Indandion statt.

Diese Abspaltung von Indandion ist nun bei jedem Übergang des Rhodobindons in Tribenzoylenbenzol zu konstatieren.

Wenn man das Rhodobindon mit wäßrigem Ammoniak im Einschmelzrohr erhitzt, so bildet sich genau die aus dem Formelbilde zu berechnende Menge Tribenzoylenbenzol, und neben diesem

[1]) Ber. 44, 3424 (1911).

ist Indandion, sowie seine unter diesen Umständen entstehenden Kondensationsprodukte, Bindon und Triindon nachzuweisen.



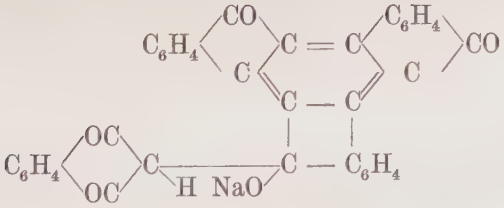
Auch in Schwefelsäureeisessig (1 + 1) einige Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, wird Rhodobindon in Tribenzoylenbenzol umgewandelt. Auch hier findet sich in der mit Wasser verdünnten Lösung Indandion bezw. seine Kondensationsprodukte.

Auch in Pyridin, in dem Rhodobindon besonders leicht in Tribenzoylenbenzol übergeht, ist neben dem Tribenzoylenbenzol leicht Bindon nachzuweisen.

Wie aus obiger Formulierung zu sehen ist, ist zu dieser Spaltung Wasser notwendig.

Wenn dies richtig ist, so kann bei Ausschluß von Wasser eine solche Spaltung nicht eintreten. Um die hier herrschenden Verhältnisse näher zu studieren, habe ich die Spaltung, die mit alkoholischem Alkali sonst leicht eintritt, mit NaOH in absolutem Alkohol auszuführen versucht.

Bei dieser Versuchsanordnung tritt nun in der Tat keine Spaltung ein. Das Rhodobindon geht mit braungelber Farbe in Lösung. Aus dieser Lösung ist das Natriumsalz einer Säure zu isolieren, dem wohl folgende Konstitution zugeschrieben werden muß.



Aus der Lösung dieses Salzes wird durch Säuren ein Produkt gefällt, das eine ganz ähnliche Farbe aufweist wie das ursprüng-

liche Rhodobindon. Doch ist das gefällte Produkt mit diesem durchaus nicht identisch. Es löst sich im Gegensatz zu diesem leicht in alkoholischem Kali und ist auch in indifferenten Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich wie Rhodobindon.

Die Analysen dieses gefällten Produktes zeigen Zahlen, die zwischen der Formel für Rhodobindon $C_{36}H_{16}O_4$ bezw. für Tribenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3$ und einer solchen von $C_{36}H_{18}O_5$ liegen. Diese Unstimmigkeit rührt sehr wahrscheinlich davon her, daß der Körper $C_{36}H_{18}O_5$ durch Tribenzoylenbenzol verunreinigt ist. Da er nicht umkristallisiert werden konnte, ist es nicht gelungen, die Zusammensetzung des Körpers festzustellen. Zum weiteren Studium eignen sich die leicht zugänglichen, ziemlich beständigen und umkristallisierbaren Alkalisalze dieser Säure.

Die alkoholische, alkalische Lösung des Rhodobindons gibt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure sogleich die eben besprochene rote Fällung. Durch wäßrige Säure aber entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der sich — je nach der Konzentration der Säure mehr oder weniger schnell — ebenfalls rot färbt. Der rot gewordene Niederschlag ist mit dem durch alkoholische Salzsäure erzeugten identisch.

Ich neige zu der Ansicht, daß der zuerst entstehende gelbe Niederschlag eine Ausfällung des Alkalisalzes ist, da sie auch durch andere Elektrolyte, wie Kochsalzlösung eintritt. Aus dieser gelben voluminösen Ausscheidung des Alkalisalzes wird durch Säure das Alkali um so schneller unter Rotfärbung herausgelöst, je konzentrierter die angewandte Säure ist.

Die absolut alkoholische Lösung des roten Kondensationsproduktes in alkoholischem Alkali ist sehr beständig, sie kann mehrere Stunden erhitzt werden ohne Tribenzoylenbenzol abzuscheiden. Versetzt man die Lösung aber mit etwas Wasser und erhitzt erneut, so scheiden sich bald wesentliche Mengen Tribenzoylenbenzol aus der Flüssigkeit ab.

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, daß Wasser beim Übergang von Rhodobindon in Tribenzoylenbenzol an der Reaktion beteiligt ist.

Ephraim hat gefunden, daß Rhodobindon mit primären und sekundären Aminen unter Wasseraustritt reagiert.

Er beschreibt jedoch nur die Reaktion mit primären Aminen in seinem Anilidodianhydrobisdiketohydrinden.

Dieser Körper $C_{42}H_{21}O_3N$ ist ein orangegelbes Pulver und wurde von mir nach den Angaben von Ephraim dargestellt.

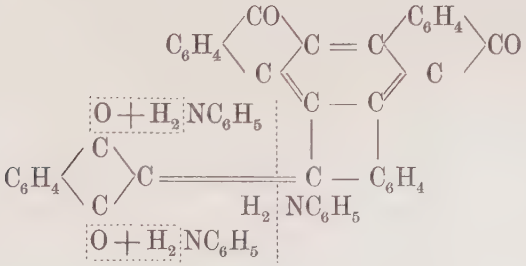
Die Existenz dieses Monoanilidoderivates spricht m. E. auch für die Formel I. Die Formel II enthält vier völlig gleichwertige CO-Gruppen. Es müßten also entweder alle mit Anilin reagieren, oder es dürfte keine Reaktion eintreten, wie dies auch beim symmetrisch konstruierten Tribenzoylenbenzol konstatiert ist.[1])

Die erste unsymmetrische Formel zeigt aber erstens die nicht reaktionsfähigen Gruppen des Tribenzoylenbenzols, zweitens einen Indandionrest, der sich in ähnlicher Stellung befindet wie der gleiche Indandionrest im Bindon.

Ein Versuch das Anilidoprodukt von F. Ephraim mit Ammoniak aufzuspalten, wie es oben mit dem Rhodobindon aufgeführt wurde, blieb erfolglos. Es zeigte sich, daß das Anilidoprodukt gegen Ammoniak weit widerstandsfähiger ist als das Rhodobindon selbst.

Eine viel wichtigere wie die Ephraimsche Reaktion mit Anilin tritt ein, wenn man Rhodobindon mit Anilineisessig kocht. Es erfolgt eine Spaltung, die einen schönen Einblick in die Natur des Rhodobindons gestattet.

Das Ergebnis ist genau wie bei der gleichen Reaktion mit Triindon:



[1]) Ephraim, Ber. 31, 2089 (1898).

Bei der Reaktion resultiert also:

1. ein Anilinderivat des Tribenzoylenbenzols (Aniltribenzoylenbenzol),
2. ein Anilinderivat des Indandions (Dianilindandion).

Die beiden Anilidoprodukte sind genau untersucht worden. Beide können sehr leicht zu den ihnen zugrunde liegenden stickstofffreien Verbindungen abgebaut werden.

Interessant ist, daß auf diesem Wege die Bildung von Aniltribenzoylenbenzol möglich ist, während man vom Tribenzoylenbenzol aus nicht zum gleichen Körper gelangen kann.

Die Spaltung mit Anilineisessig ist eine wichtige Stütze für die Annahme der unsymmetrischen Formel (I). Durch die symmetrische Formel (II) läßt sie sich kaum erklären.

Wie Bindon, Triindon und Tribenzoylenbenzol, so kann auch das in alkoholischem Alkali gelöste Rhodobindon reduziert werden. Der in alkalischer Lösung durch Devardasche Legierung reduzierte Körper ist bordeauxrot. Er kann nach dem Trocknen durch Umkristallisieren aus absolutem Äther in kristallinen Massen erhalten werden. Durch Wasser wird der Körper in alkalischer Lösung leicht gespalten. Die Spaltung verläuft in derselben Weise wie beim Rhodobindon. Die Analysen des reduzierten Körpers machen eine Addition von vier bis sechs Wasserstoffatomen an das aufgespaltene Produkt wahrscheinlich.

Mit Ammoniak, mit Pyridin und mit Anilineisessig werden Spaltungen erzielt, die der Spaltung des nicht reduzierten Produktes vollständig entsprechen. Als Spaltprodukte dieses reduzierten Körpers fand ich in der Reaktionsmasse:

1. Indandion, bei der Anilinspaltung dementsprechend Dianilindandion,
2. ein reduziertes Tribenzoylenbenzol.

Die Spaltung zeigt, daß die Reduktion nur im Tribenzoylenbenzolrest eingreift. Der Indandionrest bleibt dabei unverändert. Daß das Tribenzoylenbenzol reduzierbar ist, habe ich schon oben mitgeteilt. Es ist nun sehr interessant, daß durch diese Spaltung meines bordeauxroten Reduktionsproduktes dasselbe reduzierte Tribenzoylenbenzol entsteht, wie es durch direkte Reduktion des Tribenzoylenbenzols erhalten werden kann.

Die Konstitution des roten Reduktionsproduktes läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit angeben, doch scheint es wahrscheinlich, daß die CO-Gruppen zu sekundären Alkoholgruppen reduziert werden.

II. Die Anilinderivate von Indandion und Bindon.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Kondensationsprodukte des Indandions haben die Anilinderivate vom Indandion und Bindon wiederholt eine sehr wichtige Rolle gespielt. Ich habe deshalb im Folgenden die Anilinverbindungen einem genaueren Studium unterworfen.

Die Konstitution der Reaktionsprodukte mit Anilin veranlaßt mich, sie als „Anile“ zu bezeichnen.

Liebermann[1]) hat als erster die Einwirkung von Anilin-eisessig auf Bindon untersucht und erhielt durch kurzes, periodisches Erhitzen in sehr glatter Reaktion „Anilidobindon“ (Bindonanil).

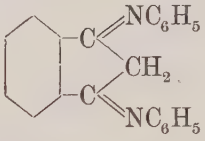
Auch wenn man genau die Vorschrift Liebermanns einhält, ist nach Ausfällung von „Anilidobindon“ mit Wasser das Filtrat von diesem rot gefärbt. Es entsteht offenbar neben dem Bindonanil noch eine kleine Menge eines Nebenproduktes.

Ich habe nun nach Bedingungen gesucht, die die Bildung dieses Nebenproduktes fördern. Durch längeres Erhitzen von Bindon mit einer Mischung von 5 Teilen Anilin und 1 Teil Eisessig erzielte ich eine tiefrote Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser nur wenig blaues Bindonanil ausfiel. Nach dem Filtrieren wurde durch Versetzen mit Natriumchloridlösung aus der essigsauren Flüssigkeit ein leicht kristallisierendes, rotes Salz erhalten. Dieses rote Salz ist identisch mit dem einen bei der Spaltung des Triindons und Rhodobindons erhaltenen Anilinprodukte, das hierbei aus dem als Spaltstück erhaltenen Indandion entsteht.

Die Untersuchung dieses Körpers zeigte, daß er ein Chlorid

[1]) Ber. 30, 3138 (1897).

einer orangegelben Base darstellt. Diese Base wurde als das Dianilindandion erkannt.



Ich kann also mit einer Anilineisessigmischung auch Bindon aufspalten und erhalte so ganz analog der Spaltung mit Phenylhydrazin[1]) zwei Moleküle Dianilindandion.

$$C_{18}H_{10}O_3 + 4\,H_2NC_6H_5 = 2\,C_{21}H_{16}N_2 + 3\,H_2O$$

Um größere Mengen Dianilindandion herzustellen, geht man am zweckmäßigsten vom Indandion selbst aus.

Erhitzt man es in Anilin unter Zugabe von wenig Eisessig auf dem Wasserbade, so entsteht in glatter Reaktion Dianilindandion. Um die Bildung von Bindonanil hintanzuhalten, nimmt man einen großen Überschuß von Anilin und nur wenig Eisessig.

$$C_9H_6O_2 + 2\,H_2NC_6H_5 = C_{21}H_{16}N_2 + 2\,H_2O$$

Löst man aber Indandion in warmem Anilin und versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Essigsäure, bis alles Anilin in Lösung gegangen ist, so scheidet sich innerhalb weniger Stunden aus der gelben Lösung ein grüngelb gefärbter Körper aus. Aus Aceton umkristallisiert, wird er in ziemlich großen rechteckigen, grüngelb durchsichtigen Blättchen mit metallisch bronzeglänzender Oberfläche erhalten, die bei derberen Kristallen ins Grünliche spielt.

Die Analyse zeigt, daß er ein Monoanilindandion darstellt:

$$C_9H_6O_2 + H_2NC_6H_5 = C_9H_6ONC_6H_5 + H_2O$$

Erhitzt man endlich Indandion mit Anilin ohne Eisessig auf dem Wasserbade, so entsteht in erster Linie das Monoanilindandion. Dieses wird aber rasch in das Bindonanil umgewandelt, wobei die braungrüne Farbe in Blau umschlägt. Erst auf Zusatz von wenig Eisessig wird dieses Anilbindon wieder aufgespalten, und es entsteht nach einiger Zeit Dianil-

---

[1]) Ann. 277, 370 (1893).

indandion als Hauptprodukt, das sich als Acetat in der nun roten Lösung vorfindet.

Die anfangs gelbbraune Lösung wird somit allmählich schön blau, dann auf Zusatz von Eisessig nach weiterem Erhitzen intensiv rot.

Das Dianilindandion ist orange gefärbt. Es ist eine ausgesprochene Base, deren Salze tiefrot sind. Bei allen Bildungsweisen wird dieses Dianilindandion zuerst in Form seiner Salze gewonnen.

Das Dianilindandion wird durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol in langen, fadenförmigen, orangefarbenen Nadeln erhalten. Es enthält in diesem Zustand ein Molekül Kristallwasser, welches bei vorsichtigem Erwärmen im Dampftrockenschrank langsam entweicht, ohne daß die Farbe sich wesentlich ändert.

Aus etwas konzentrierterem Alkohol kristallisiert der Körper in charakteristisch geformten, derben, mehr braunrot gefärbten Kristallen von quadratischem Umriß ebenfalls kristallwasserhaltig. Die Salze der Base sind ebenfalls kristallwasserhaltig, wenn man von wasserhaltiger Base ausgeht; wasserfrei, wenn man die Salze ohne Gegenwart von Wasser herstellt. Sie sind tiefrot gefärbt. Es können sowohl solche mit einem wie solche mit zwei Äquivalenten Säure hergestellt werden.

Folgende Salze sind im experimentellen Teil beschrieben:

Diacetat: $C_{21}H_{16}N_2(C_2H_4O_2)_2$,
Bisulfat: $C_{21}H_{16}N_2 + H_2SO_4$,
Sulfat: $(C_{21}H_{16}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2\,H_2O$,
Hydrochlorid: $C_{21}H_{16}N_2 \cdot HCl + H_2O$,
Hydrochlorid: $C_{21}H_{16}N_2 \cdot HCl$.

In wäßriger Lösung hydrolisieren die Salze. Diese Hydrolyse ist unter dem Mikroskope leicht zu beobachten. Die auf diese Weise entstehende Base scheidet sich sogleich in feinen, haarförmigen Kristallnadeln aus. Der beobachtete Vorgang ist so schön, daß ich nicht versäumen möchte, ihn hier genauer zu beschreiben.

Als Beispiel sei das Bisulfat gewählt:

In Paraffinöl betrachtet, stellt dieses Bisulfat schöne, gleich-

mäßige, rote Nadeln dar. Betrachtet man aber das Präparat in Wasser, so tritt in etwa einer halben Minute ein langsames Zerfallen der Nadeln ein und ein Kranz von feinen Härchen umgibt den ursprünglichen Kristall. Neben den haarfeinen Nädelchen bilden sich außerdem derbere Kristalle, von denen einzelne eine deutlich rhombische Struktur haben. Die kleinen Nädelchen sind freie Base; die rhombischen Blättchen Kristalle von Monosulfat.

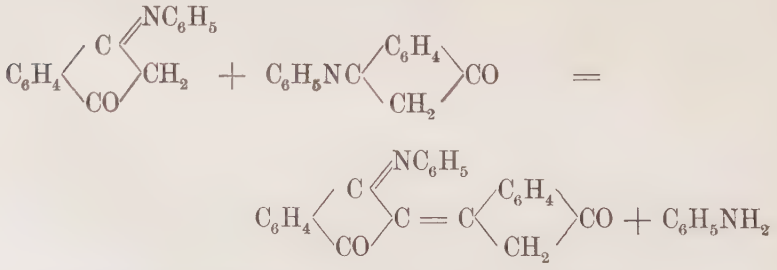
Dieser Zerfall ist bei allen Salzen mehr oder weniger gut zu beobachten.

Das Monoanilindandion hat amphotere Natur. In alkoholischem Kali löst es sich mit orangegelber Farbe. In einem indifferenten Mittel wie absolutem Äther suspendiert, wird durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas das Hydrochlorid in Form weißer Nadeln erhalten. Aus dem stark sauren Äther abfiltriert, zersetzt sich dieses Salz sehr rasch.

Alle beiden Anilindandione sind leicht in Bindonanil überzuführen.

Kocht man das Monoanilindandion mit verdünnter Essigsäure oder Eisessig, so geht es in sehr glatter Weise in Bindonanil über. Eine Lösung des Monoanilindandions in Alkohol, Aceton oder Eisessig wird durch Zugabe von Mineralsäure sofort blau.

Die blaue Lösung enthält Bindonanil.



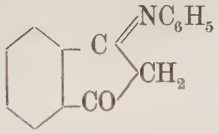
Das Dianilprodukt ist viel beständiger. Durch Kochen mit Eisessig kann es nicht in Bindonanil verwandelt werden. Nach 12—24stündigem Erhitzen mit Eisessig scheidet sich etwas Tribenzoylenbenzol in der Flüssigkeit ab. Im übrigen ist das

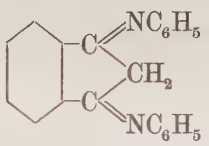
Anilprodukt auch nach so langem Erhitzen mit Eisessig unverändert.

Trotzdem kann man auch hier die Umwandlung in Bindonanil durchführen. Erhitzt man ein Salz des Dianilindandions mit Wasser oder sehr verdünnter Essigsäure einige Zeit auf dem Wasserbade, so geht es in Bindonanil über. Vollständig ist diese Umsetzung, wenn man auf zwei Moleküle Dianilindandion in sehr viel Wasser drei Moleküle Salzsäure einwirken läßt.

Erhitzt man zwei Moleküle Dianilindandion mit viel überschüssiger Salzsäure, so wird die anfangs rote Lösung sehr bald entfärbt. In dieser farblosen Lösung ist Indandion enthalten. Durch längeres Kochen entsteht hieraus Bindon.

Dem Anil- und Dianilindandion kommen in freiem Zustande wohl ohne Zweifel die beiden Formeln

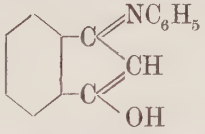




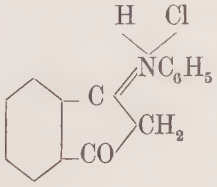
zu.

Aus der Formel I erhellt auch der amphotere Charakter des Monoanils.

In der Alkalilösung wird jedenfalls die Enolform vorliegen:



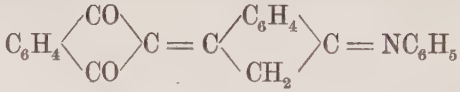
Die sehr unbeständigen, hellgelben Salze, die das Monoanilindandion mit Chlorwasserstoff bildet, könnten einem anderen Typus angehören:



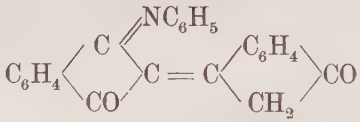
Indessen ist diese Annahme nicht notwendig, da auch Benzylidenanilin ein Hydrochlorid bildet. Das Salz könnte sich auch direkt von der Formel I durch Addition von Chlorwasserstoff ableiten.

Das Dianil liefert, wie erwähnt, hydrolisierbare Salze sowohl mit einem wie mit zwei Äquivalenten Säure, die die gleiche intensiv rote Farbe besitzen. Ich halte es für wahrscheinlich, daß den Salzen ebenfalls die symmetrische Formel zugrunde liegt.

Über die Formel des Bindonanils hat sich Liebermann selbst nicht ganz bestimmt ausgesprochen. Er neigt zu der Formulierung:

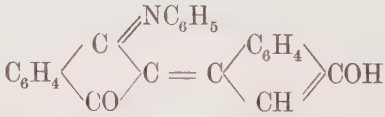


Wenn das Bindonanil, wie auch Liebermann behauptet, unter Wasserabspaltung aus Bindon und Anilin entsteht, so möchte ich dem Körper eine andere Konstitutionsformel zuschreiben:



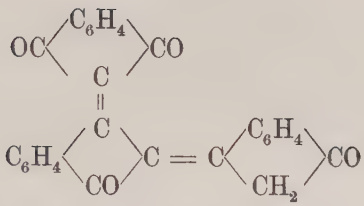
Eine solche Formel ließe verständlich erscheinen, daß der Körper mit Alkalien anders gefärbte Salze zu bilden vermag, und daß er sich — wie ich feststellen konnte — durch Essigsäureanhydrid in ein rotes, wieder zum blauen Bindonanil verseifbares Acetylderivat überführen läßt.

Salze und Acetylderivat könnten sich von der Enolformel:



ableiten.

Auch die Bildungsweisen sprechen mit einiger Wahrscheinlichkeit für diese Konstitution. Wir haben in einem früheren Abschnitte dieser Arbeit gesehen, daß dem Triindon die Formel:

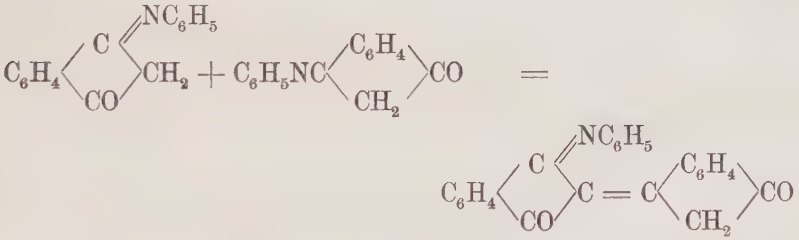


zugeschrieben werden muß. Ebenso wurde gezeigt, daß dieses Triindon durch Anilineisessig gespalten wird.

Diese Spaltung mit Anilineisessig läuft — wie ich an mehreren Beispielen nachgewiesen habe — immer darauf hinaus, daß der abgespaltene Rest durch den Anilidorest ersetzt wird.

Das durch die Spaltung des Triindons entstehende Bindonanil ist identisch mit dem Liebermannschen blauen Körper. Die Stellung, an der der Anilrest in diesem Bindonanil sitzt, erscheint hierdurch festgelegt.

Endlich sehe ich in dem überaus leichten Übergang von Monoanilindandion in dieses Bindoanil einen Beweis für die vorgeschlagene Formulierung.



Würde man diese Kondensation etwa unter Austritt von Wasser formulieren, so müßte notwendig ein Dianilbindon entstehen, was nicht der Fall ist.

Beim Austritt eines Moleküls Anilin aber kann nur der Indandionrest die Anilidogruppe behalten, der die CH_2-Gruppe einbüßt.

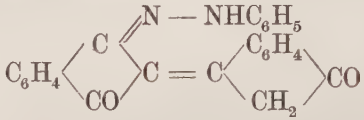
Wenn nun aber für Bindonanil diese Formel wahrscheinlich ist, so liegt die Vermutung nahe, daß alle Monokondensationsprodukte des Bindons durch Reaktion mit dieser einen CO-Gruppe entstanden sind, die als die hauptsächlich reaktionsfähige erscheint, während die im anderen Indandionrest stehende als die

der Enolisierung fähige keine Kondensation unter Wasseraustritt einzugehen scheint.

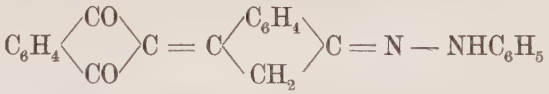
Es ist interessant, daß Bindon jedesmal nur mit einer einzigen CO-Gruppe zu kondensieren vermag. So ist nur ein Oxim, nur ein Phenylhydrazon, nur ein Anilderivat vom Bindon bekannt. Ebenso kondensiert Bindon nur mit einem Molekül Indandion und nur mit einem Molekül Bindon.

Außer im Tribenzoylenbenzol und im Rhodobindon, die beide wegen des sich bildenden neuen Sechsringes eine Sonderstellung einnehmen, kann man in allen anderen Produkten die bezeichnete CO-Gruppe als die Kondensationsstelle annehmen.

Auch das Hoyersche Monophenylhydrazon des Bindons möchte ich in dieser Weise formulieren:



Es hat wie das Anilidobindon sauren Charakter, was sich nach der Hoyerschen Formel:



nur schwer erklären läßt.

III. Reduktion des Bindons.

Dihydrobindon.

Eine ammoniakalische oder alkalische Bindonlösung läßt sich durch naszierenden Wasserstoff leicht reduzieren.

Die tiefrote Lösung des Bindonsalzes wird in einigen Minuten orange gefärbt. Aus dieser Lösung wird durch Ansäuern eine weiße in Flocken sich ausscheidende Säure gefällt.

Diesen weißen Körper hatten schon W. Wislicenus und Kötzle[1]) im Jahre 1889 bei der Reduktion der ammoniakalischen Lösung mit Zinkstaub beobachtet.

---

[1]) Ann. 252, 76 (1889).

Untersucht konnte aber das Produkt von den beiden Forschern nicht werden, weil sie keine Möglichkeit fanden, den Körper umzukristallisieren.

Die von W. Wislicenus und Kötzle zum erstenmal versuchte Reduktion des Bindons war auch Gegenstand meiner Versuche, und es gelang mir auch das Reduktionsprodukt kristallisiert zu erhalten.

Ich erzielte gut ausgebildete, fast weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 154°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In alkalischen Flüssigkeiten lösen sie sich mit gelber Farbe.

Die Analysen zeigen, daß bei der Reduktion eine Addition von zwei Wasserstoffatomen stattfindet.

Für eine solche Addition sind zwei Fälle möglich. Entweder kann eine der im Bindon vorhandenen Ketogruppen zu einem sekundären Alkohol reduziert werden, oder es wird die Doppelbindung zwischen den beiden Indandionresten aufgehoben.

Eine weitere Möglichkeit ist wohl nicht gegeben.

Um eine endgültige Entscheidung darüber treffen zu können, ob die eine oder die andere Reaktion eingetreten ist, habe ich das Verhalten des reduzierten Bindons gegen Phenylhydrazin näher studiert.

Ist die Doppelbindung im Reduktionsprodukt noch vorhanden, so muß man bei der Behandlung desselben mit Phenylhydrazin im Überschuß eine Aufspaltung des Körpers erwarten.

Ist aber die Doppelbindung bei der Reduktion durch Addition von Wasserstoff in eine einfache Bindung verwandelt worden, so kann eine Spaltung nicht mehr eintreten. Die bei der Aufrichtung der Doppelbindung unversehrt gebliebenen CO-Gruppen lassen dann eine Reaktion mit Phenylhydrazin erwarten.

Die Versuche haben gezeigt, daß das reduzierte Bindon durch überschüssiges Phenylhydrazin nicht aufgespalten werden kann. Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, daß bei der Reduktion die Doppelbindung aufgerichtet wird:

Auch die Aufhellung der Farbe spricht dafür.

Bei der Umsetzung zwischen einem Molekül Dihydrobindon und einem Molekül Phenylhydrazin entsteht ein Monophenylhydrazon.

Mit überschüssigem Phenylhydrazin resultiert ein Diphenylhydrazon.

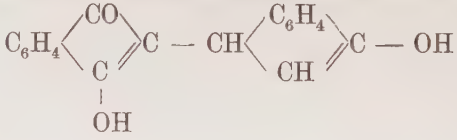
Ein Triphenylhydrazon konnte nicht erreicht werden. Es ist eigentümlich, daß eine CO-Gruppe des reduzierten Bindons mit Phenylhydrazin nicht zu reagieren vermag, überrascht aber nicht sonderlich, wenn man bedenkt, daß auch im Bindon nicht alle CO-Gruppen mit Phenylhydrazin reagieren.

Das Mono- und Diphenylhydrazon sind schön kristallisierte, gelbe Substanzen.

Das Monophenylhydrazon kristallisiert aus Chloroformalkohol oder aus Benzolalkohol mit einem Molekül Alkohol. Aus reinem Benzol aber kristallisiert die Substanz alkoholfrei.

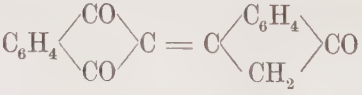
Im Einklang mit der Annahme, daß bei der Reduktion des Bindons die Doppelbindung zwischen den beiden Indandionresten aufgerichtet wird, steht endlich auch noch die Beobachtung, daß das reduzierte Bindon im Gegensatz zu Bindon durch Anilineisessig nicht aufgespaltet wird.

Das Entstehen des Diphenylhydrazons des reduzierten Bindons erklärt sich aus der Bildungsmöglichkeit zweier Enolformen:



IV. Methylierung des Bindons.

Außer den bisher behandelten Reaktionen spricht besonders der Verlauf der Methylierung des Bindons für die ursprüngliche Wislicenussche Bindonformel, wie auch Hantzsch und Zortmann[1]) zugeben.



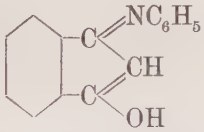
[1]) Ann. 392, 322 (1912).

Da die Lösung des Bindons in alkalischen Flüssigkeiten unter sehr auffälligem Farbenwechsel stattfindet, so muß man annehmen, daß sich hierbei eine Umlagerung im Molekül vollzieht. Die alkalische Lösung enthält ein Alkalisalz des Bindons.

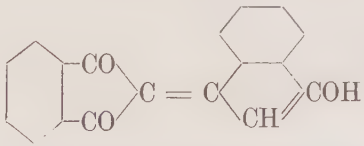
Die saure Natur verdankt das Bindon offenbar der Gruppierung $= C - CH_2 - CO$, die sich leicht zur Gruppierung $= C - CH = COH -$ enolisiert. Diese Umlagerung ist völlig übereinstimmend mit der Salzbildung von 1,3-Diketonen. Im Bindon ist freilich der Sauerstoff der einen CO-Gruppe durch einen doppelt gebundenen Rest ersetzt.

Ich glaube entgegen der Ansicht von Hantzsch annehmen zu dürfen, daß diese Substitution die Funktion der CH_2-Gruppe nicht beeinflußt.

In einem früheren Abschnitte wurde darauf hingewiesen, daß das Monaanilindandion mit Alkali Salze bildet. Hier liegt also offenbar ein ganz analoger Fall vor. Obwohl ein Sauerstoffatom einer CO-Gruppe durch einen doppelt gebundenen Rest ersetzt ist, vermag das so substituierte Indandion immer noch Salze zu bilden.



Den Salzen des Bindons lege ich deshalb die enolisierte Wislicenussche Bindonformel zugrunde:



Im freien Zustande konnte diese Form des Bindons nicht rein erhalten werden, da sie sich beim Ansäuern der alkalischen Bindonlösung größtenteils in Ketoform umlagert.

Wohl aber hat E. Hoyer durch Veresterung von Bindon Alkylderivate dieser Enolformel darstellen können.

Dieselben stimmen in der Farbe fast überein mit den Alkalisalzen des Bindons. Durch Alkali oder Säure läßt sich der

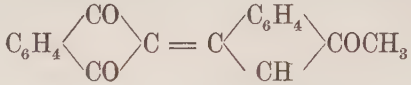
Alkylrest leicht wieder abspalten, was deutlich zeigt, daß derselbe nicht am Kohlenstoff, sondern am Sauerstoff sitzt.

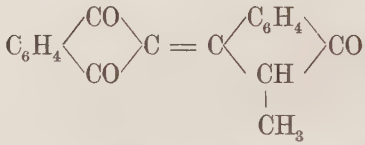
Es war zu erwarten, daß es auch Alkylderivate der Ketoform geben müßte.

Hantzsch hat ein Methylbindon der Ketoform isolieren können. Es ist, wie vorauszusehen war, gelb und viel beständiger wie das Methylbindon der Enolform.

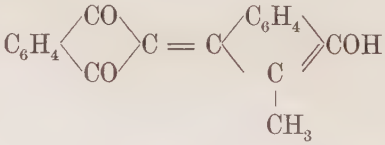
Mit Alkali wird es nicht verseift, sondern es bildet mit ihm Salze, die ähnlich gefärbt sind wie die Salze des Bindons.

Ich schreibe den beiden Methylbindonen folgende Konstitution zu:

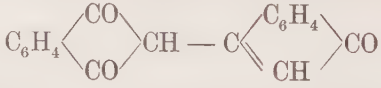
1. 

2. 

Aus diesen beiden Formelbildern kann man sehen, daß nur Ketomethylbindon noch Salze bilden kann.



Bei Annahme der Hantzschschen Bindonformel



sind die Methylprodukte des Bindons nicht so einfach zu deuten. Ungewöhnlich erscheint, daß beim Ketomethylbindon die Methylgruppe in Stellung zur COMe-Gruppe eintreten müßte.

Das Methylbindon der Ketoform wurde zuerst von H. Körber auf Veranlassung von W. Wislicenus dargestellt und in allerdings recht geringer Ausbeute erhalten.

Durch diese Körbersche Beobachtung angeregt, habe ich

gleichzeitig mit Hantzsch versucht, das Methylbindon der Ketoform in größerer Menge herzustellen.

Ich habe zu diesem Zwecke die Methylierung des Bindons unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt und einen Weg gefunden, der zum Ketomethylbindon in befriedigender Ausbeute führt.

Ich habe dieses Methylbindon in ganz ähnlicher Weise wie Hantzsch dargestellt.

Trotzdem aber möchte ich das Ergebnis meiner Methylierungsversuche hier kurz zusammenfassen:

1. Bei der Veresterung des Bindons mit Methylalkohol durch gasförmige Salzsäure entsteht als einziges Reaktionsprodukt Bindonäther oder Enolmethylbindon.

2. Bei der Durchführung der Methylierung mit Dimethylsulfat entsteht in der Hauptsache ebenfalls dieser Methylbindonäther.

3. Anders verläuft die Reaktion zwischen einem Molekül Bindonkalium und einem Molekül Jodmethyl. Hier entsteht zunächst ein braunrotes Produkt, welches sich als ein Gemisch von Keto- und Enolmethylbindon erwies.

4. Schließlich entsteht das gelbe Ketomethylbindon in guter Ausbeute, wenn man Bindon mit zwei Molekülen KOH und zwei Molekülen Jodmethyl im Einschlußrohr auf 100° erhitzt.

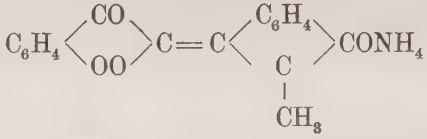
Versuche, das gelbe Methylbindon durch Kondensation von Indandion mit Methylindandion zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Es zeigte sich, daß Indandion leichter mit sich selbst kondensiert als mit Methylindandion; denn das Reaktionsprodukt war stets Bindon, und Methylindandion blieb unverändert.

Auch mit Dimethylindandion kondensierte Indandion nicht, so daß es nicht gelungen ist, ein Dimethylbindon zu erhalten.

Mit Anilineisessig bildet das Methylbindon der Ketoform kein dem Bindonanil analoges, blaues Anilinderivat, was auch Hantzsch und Zortmann finden.

V. Die Ammoniakderivate von Bindon und Methylbindon.

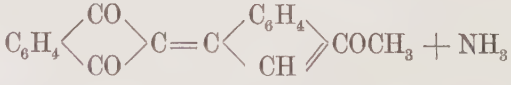
Wie das Bindon, so hat auch das gelbe Methylbindon sauren Charakter. Die Lösungen der Alkalisalze dieses C-Methylbindons sind — wie schon Hantzsch mitteilt — rein rot, während sich die Alkalisalze des Bindons violettrot lösen. Von den Salzen des gelben C-Methylbindons ist besonders das Ammonsalz leicht zu isolieren.



Das Salz wird durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in die alkoholisch-ätherische Lösung des Methylbindons dargestellt, wobei es bei hinreichendem Zusatz von Äther direkt ausfällt. Es kristallisiert aus Alkohol in schönen schwarzroten, glänzenden Prismen. Das Produkt weist alle Eigenschaften eines Ammonsalzes auf. Beim Ansäuern seiner roten Lösung wird das Methylbindon unverändert gefällt. Mit Alkali gibt es unter Ammoniakentwicklung die schön rote Lösung der C-Methylbindonalkalisalze. Es ist in Wasser mit roter Farbe löslich, aber schwerer als in Alkohol.

Um auch das Verhalten des Hoyerschen O-Methylbindons (Bindonmethyläther) bei Behandlung mit gasförmigem Ammoniak zu studieren, wurde das gleiche Verfahren auch bei diesem angewandt.

Auch hier konnte ein schön kristallisiertes Produkt isoliert werden.



Das äußere Aussehen dieses neuen Körpers ist dem des Ammonsalzes vom gelben Methylbindon nicht unähnlich. Er kristallisiert aus Alkohol auf Zusatz von Äther in schwarzvioletten, metallisch glänzenden Prismen.

Dieses Ammoniakderivat des Bindonmethyläthers ist in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich. Die verdünnte Lösung ist intensiv blauviolett. Die konzentrierte Lösung dagegen erscheint im durchfallenden Licht in dickeren Schichten dunkelrot, im auffallenden Lichte und in dünneren Schichten wieder intensiv blauviolett. Auch in Äther löst es sich, wenn auch etwas schwerer wie in Alkohol, mit denselben Farbenerscheinungen.

Dieses Ammoniakprodukt ist, wie schon die Löslichkeitsverhältnisse andeuten, kein Salz. Es besitzt amphoteren Charakter.

In alkoholischer Kalilauge löst es sich mit orangegelber Farbe, ohne Ammoniak abzugeben.

Aber auch als Base vermag die Substanz zu fungieren. In absolutem Äther gibt sie mit gasförmiger Salzsäure ein Chlorhydrat, das in gelblichen Nadeln kristallisiert. Ähnlich ist das Sulfat, das man erhält, wenn man den Körper in konzentrierter Schwefelsäure löst und die gelbe Lösung mit wenig Wasser versetzt. Diese Salze werden durch Wasser unter Rückbildung der blauvioletten Base hydrolisiert.

Die alkalische Lösung des Körpers kann ohne Zersetzung kurze Zeit erhitzt werden. Bei längerem Erhitzen mit Alkali entsteht jedoch die violettrote Lösung der Bindonsalze. Auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure kann einige Zeit auf 100° erwärmt werden, ohne daß das Ammoniakderivat zerstört wird.

Nach der Analyse ist die Substanz durch Addition von einem Molekül Ammoniak an Bindonäther entstanden.

Das Studium dieses interessanten Produktes ist noch nicht so weit gediehen, daß bestimmte Angaben über die Konstitution gemacht werden könnten. Vorläufig seien lediglich einige Reaktionen des Körpers angeführt:

Mit Essigsäureanhydrid wird das Ammonprodukt leicht acetyliert.

Auch eine Benzoylierung nach Schotten-Baumann kann mit Erfolg durchgeführt werden. Die Produkte sind rot.

Mit einem Molekül Phenylhydrazin bildet es ein Phenylhydrazon, das in schönen braunroten Nadeln kristallisiert. Es muß in kaltem Eisessig dargestellt werden, weil es sich leicht zersetzt. Es geht dabei in ein rein rotes Produkt über, das dem Monophenylhydrazon des Bindons und dem Monophenylhydrazon sehr ähnlich ist, das aus Methylbindonäther in Eisessig mit einem Molekül Phenylhydrazin entsteht.

Mit Brom in Eisessig entsteht ein gelber bromhaltiger Körper, der in Alkohol erhitzt wieder blauviolett wird.

Mit salpetriger Säure reagiert das Ammonprodukt unter Bildung eines braungelben Körpers, der sich mit rosaroter Farbe in Alkohol, besonders in alkalischem Alkohol löst. Dieser Körper ist sehr zersetzlich und konnte bisher nicht in analysenreinem Zustande isoliert werden.

Für die Auffassung des Ammonproduktes erscheint mir schließlich eine Reaktion wichtig, die bei Behandlung des Körpers mit Eisessig eintritt.

Erhitzt man nämlich das Ammoniakprodukt in Eisessig, so löst es sich zunächst mit blauvioletter Farbe wie in Alkohol. Stellt man die Lösung längere Zeit beiseite, so wird sie schmutzigviolett, und ein glänzend schwarzer Körper scheidet sich daraus in schönen rhombischen Blättchen ab.

Dieser Körper, der auch durch langes Stehen einer Suspension vom Ammoniakprodukt in kaltem Eisessig erhalten wird, ist eine neue Säure (I). Sie ist stickstofffrei und bildet mit alkoholischem Alkali ein indigoblaues Salz.

Diese Säure ist sehr labil. Sie geht mit konzentrierter Schwefelsäure und anderen Mitteln in einen neuen Körper (II) über, der braunrote Nadeln bildet und ganz indifferenter Natur ist. Dieses indifferente Produkt ist äußerst beständig und leicht zu isolieren. Es scheint mit Rhodobindon isomer zu sein, sonach die Methylgruppe verloren zu haben.

Die Analysen der Produkte geben zunächst noch kein klares Bild über die Zusammensetzung beider Körper, da die analysierte stickstofffreie Säure (I) nie ganz einheitlich erhalten werden konnte. Nur so viel kann mit Bestimmtheit aus den Analysen geschlossen werden, daß die stickstofffreie Säure durch Abspaltung

eines Moleküls Methylalkohol oder Wasser in den rotbraunen, indifferenten Körper übergeht. Allem Anschein nach ist das rotbraune Produkt wiederum ein Kondensationsprodukt des Bindons; denn auch aus Bindon kann dieses rotbraune Produkt leicht erhalten werden.

Meine Bestrebungen, vom Bindon aus ebenfalls zu einem Ammoniakadditionsprodukt zu gelangen, das kein Salz ist, blieben ohne Erfolg. Dagegen kann vom Bindonäthyläther aus ein Ammoniakadditionsprodukt in gleicher Weise wie beim Methylbindonäther hergestellt werden. Dieses Äthylbindonderivat besitzt ganz dieselben Eigenschaften wie das Methylderivat.

Bei Behandlung von Bindon mit gasförmigem Ammoniak in alkoholischer Aufschlemmung wurde lediglich ein schön kristallisiertes Ammonsalz des Bindons erhalten.

Um so interessanter erscheint es, daß es leicht möglich ist, aus Bindon Substanzen herzustellen, die der oben genannten stickstofffreien Säure (I) und dem indifferenten Körper (II) analog bezw. mit ihnen identisch sind.

Erhitzt man Bindon in alkoholischer Aufschlemmung mit Ammoniumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade, so entstehen die beiden Produkte nacheinander.

Hier wie beim Methylbindonäther kann die Säure durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in den indifferenten Körper umgewandelt werden, der die Zusammensetzung $C_{36}H_{16}O_4$ zu haben scheint.

Bei der Darstellung dieser Produkte kann man statt in alkoholischer Aufschlemmung auch in Eisessiglösung arbeiten. Auch kann bei der Reaktion ebensogut von Indandion wie von Bindon ausgegangen werden. Wie die Farbe der Eisessiglösung bei der Entstehung des Körpers erkennen läßt, werden auch beim Bindon die beiden Körper auf dem Wege über das Additionsprodukt von Ammoniak gebildet, da beim Erwärmen auf dem Wasserbade vorübergehend eine schöne blauviolette Farbe eintritt.

Schließlich sei hier noch einer Reaktion gedacht, die zu einem der Säure (I) ganz ähnlichen Produkte führt, welches aber nicht mit ihr identisch ist.

Behandelt man nämlich das Benzalbindon von E. Hoyer in alkoholischer Aufschlemmung mit gasförmigem Ammoniak, so entsteht in wenigen Minuten eine indigoblaue Lösung. Durch Ansäuern dieser Lösung wird eine Säure gefällt, die in ihrem äußeren Aussehen sowie in der Farbe des Alkalisalzes ganz der Säure (I) gleicht. Sie ist jedoch nicht identisch mit Säure (I); denn ihre ammoniakalische Lösung scheidet sehr leicht Tribenzoylenbenzol ab, eine Reaktion, die bei der entsprechenden Säure aus Methylbindon und aus Bindon nicht erzielt werden konnte.

Experimenteller Teil.

Triindon.

Nach den Angaben von W. Wislicenus und Kötzle[1]) bezw. von V. Kaufmann[2]) stellten wir die Ausgangsmaterialien unserer Versuche, Bindon bezw. Indandion her.

Erwärmt man eine wäßrige, alkalische Bindonlösung längere Zeit und filtriert dieselbe dann, so bleibt auf dem Filter eine kleine Menge des grünen Salzes des Triindons zurück. Ebenso bilden sich kleine Mengen Triindon, wenn man Bindon mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat erhitzt, oder wenn man Diketohydrinden auf dem Wasserbade mit Schwefelsäureeisessig (1 + 9) erwärmt.

Sehr schön ist endlich die Bildung des Triindons zu beobachten, wenn man in einem Porzellanschälchen eine kleine Menge Indandion mit wenig Natriumacetat und Eisessig erhitzt. Es tritt hierbei während des Verdampfens des Eisessigs nacheinander die Farbe des Bindonsalzes und nachher die grüne Farbe des Salzes des Triindons auf.

Um die Bildung des Triindons weiter zu studieren, habe ich Indandion für sich auf etwa 120—130° trocken erhitzt. Es wurden etwa 10% des angewandten Indandions als Triindon gewonnen. Auch ein molekulares Gemenge von Indandion und Bindon in gleicher Weise behandelt gab kein besseres Resultat. Ähnlich fiel ein Versuch aus, bei dem das Kaliumsalz des Bindons mit Indandion auf 130° erhitzt wurde. Es wurden hierbei etwa 15—20% des Gemisches als Triindon erhalten.

Neben diesen Bildungsweisen habe ich besonders eine Methode gefunden, die geeignet ist, größere Mengen des Triindons herzustellen.

---

[1]) Ann. 252, 76 (1889).

[2]) Ber. 30, 382 (1897).

Erhitzt man nämlich 3 g Indandion im Einschlußrohr mit ca. 15 g 10%igen wäßrigem Ammoniak etwa 5 Stunden auf 100°, so entstehen reichliche Mengen vom Ammonsalz des Triindons.

Das Reaktionsgemisch erstarrt hierbei zu einer schmutzig-grünen Masse. Diese wird mit Wasser und schließlich mit etwas verdünntem Alkohol kurze Zeit gewaschen. Der Rückstand wurde alsdann in Aceton auf dem Wasserbade gelöst. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt aus der Acetonlösung grünlich-gelbes, sehr voluminöses, amorphes Triindon in fast reinem Zustande aus.

Es können auf diese Weise 50% des Gewichtes des angewandten Indandions als Triindon gewonnen werden, was einer Ausbeute von 54% der Theorie entspricht. Es ist bemerkenswert, daß hierbei kein oder nur sehr wenig Tribenzoylenbenzol entsteht.

Alkoholischer Ammoniak eignet sich für diese Kondensation nicht. Auch verdünnte Lauge hat nicht zum Ziel geführt.

Durch Umkristallisieren aus Phenolalkohol oder besser aus siedendem Nitrobenzol wird Triindon rein erhalten und bildet so feine gelbe Nädelchen. Ein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden. Bei etwa 280° wird das Glas der Schmelzröhrchen intensiv grün (Salzbildung mit dem Alkali des Glases), wodurch eine weitere Beobachtung unmöglich wird.

Das Triindon ist völlig unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. In Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig löst es sich in geringen Mengen. Alkokol und Aceton lösen es ebenfalls nur spurenweise, wobei sie eine deutlich grüne Farbe annehmen, auch wenn diese frei sind von nachweisbaren Mengen irgendeines Alkalis.

Entgegen den Angaben Kaufmanns[1]) finde ich die Lösung in Alkohol als rein grün, die in Eisessig als rein gelb ohne Fluoreszenz, während Kaufmann in beiden Fällen eine gelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz beschreibt.

In heißem Nitrobenzol und Phenol ist der Körper leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit orangegelber Farbe.

[1]) Ber. 30, 386 (1897).

Auch nach monatelangem Stehen der Schwefelsäurelösung wird der Körper durch Verdünnen mit Wasser unverändert gefällt.

Analyse.

0,1432 g Substanz ergaben 0,4234 g CO_2 und 0,0480 g H_2O
0,0674 g Substanz ergaben 0,1998 g CO_2 und 0,0223 g H_2O
0,1724 g Substanz ergaben 0,5078 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{14}O_4$	Gefunden		
80,6 % C	80,6 % C	80,8 % C	80,3 % C
3,5 % H	3,7 % H	3,7 % H	3,3 % H.

Aufspaltung des Bindons in alkalischer Lösung.

Wenn Triindon beim Kochen einer alkalischen Bindonlösung entsteht, so kann dies nur durch Annahme einer teilweisen Aufspaltung des Bindons erklärt werden. Es ist mir gelungen nachzuweisen, daß eine solche Aufspaltung in der Tat stattfindet.

Kocht man Bindon einige Zeit in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung und setzt dann eine konzentrierte Kaliumkarbonatlösung hinzu, bis alles Bindonsalz ausgesalzen ist, so bleibt eine braune Lösung zurück. Diese Lösung wird nach dem Filtrieren mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther läßt nach dem Verdunsten die charakteristischen Nadeln des Indandions zurück. In heißem Wasser umkristallisiert, können sie durch ihren Schmelzpunkt als Indandion identifiziert werden. So wird es verständlich, daß beim Kochen einer alkalischen Bindonlösung das Bindon durch bedeutende Mengen Triindon verunreinigt wird.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Triindon.

Die Bruttoformel des Triindons zeigt, daß es um ein Wasser mehr besitzt als das Tribenzoylenbenzol. Es lag deshalb der Versuch nahe, dem Körper dieses Wasser zu entziehen und ihn so in Tribenzoylenbenzol überzuführen.

Zur Durchführung dieser Reaktion wurden 0,5 g Triindon in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung etwa einen Monat beiseite gestellt.

Sie war anfangs orangegelb und wurde mit der Zeit all-

mählich braun. Gleichzeitig schieden sich nadelförmige Kristalle aus der Schwefelsäure aus. Es ist nicht gelungen, diese Kristalle zu isolieren. Durch Versetzen der Schwefelsäure mit Wasser wurde schließlich das Triindon in grüngelben Flocken wieder gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages löste er sich in ammoniakalischem Aceton ohne Rückstand. Es fand also keine Bildung von Tribenzoylenbenzol statt.

Eine Überführung des Triindons in Tribenzoylenbenzol durch einfache Wasserabspaltung ist also nicht möglich. Diese Tatsache mußte auch in der Konstitutionsformel des Triindons zum Ausdruck gebracht werden. Ich nehme deshalb an, daß im Triindon eine ganz andere CO-Gruppe kondensiert als im Tribenzoylenbenzol.

Ammoniumsalz des Triindons.

2 g aus alkalischer Acetonlösung mit Schwefelsäure gefälltes, gut ausgewaschenes Triindon wird in 500 ccm Alkohol gut aufgeschlemmt und in die Flüssigkeit einige Zeit gasförmiges Ammoniak eingeleitet.

Die stark ammoniakalische Flüssigkeit wird alsdann auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Lösen des größten Teiles des Ammonsalzes vom Ungelösten abfiltriert.

Das tiefgrüne Filtrat wird dann unter ständigem Einleiten eines schwachen Ammoniakstromes auf dem Wasserbade auf 50—100 ccm eingeengt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird das ausgeschiedene Ammonsalz abfiltriert. Es stellt dunkelgrüne Nadeln dar, die leicht in Aceton, schwerer in Alkohol, nicht in Äther und Wasser löslich sind.

Analyse.

0,1767 g Substanz ergaben 0,4976 g CO_2 und 0,0678 g H_2O
0,1490 g Substanz ergaben 0,4182 g CO_2 und 0,0542 g H_2O
0,1086 g Substanz ergaben 3,5 ccm N (725 mm 19°).

Berechnet für $C_{27}H_{17}O_4N$	Gefunden	
77,3 % C	76,8 % C	76,6 % C
4,1 % H	4,3 % H	4,1 % H
3,3 % N	3,5 % N.	

Kaliumsalz des Triindons.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes erhitzt man fein verriebenes Triindon mit verdünnter, wäßriger Kalilauge, bis die ganze Masse gleichmäßig grün erscheint. Alsdann wird das Salz abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert.

Zur weiteren Reinigung wird das Salz nun in heißem Alkohol gelöst und nach dem Filtrieren die Lösung am Wasserbade konzentriert.

Durch Zufügen von Äther zur konzentrierten Lösung wird das Kalisalz des Triindons ausgefällt.

In seinen Eigenschaften steht das Kalisalz dem Ammoniumsalz nahe, ist aber etwas schwerer löslich als dieses.

Analyse.

0,1050 g Substanz ergaben 0,0200 K_2SO_4.

Berechnet für $C_{27}H_{13}O_4K$	Gefunden
8,8 % K	8,5 % K.

Monobromtriindon.

Löst man einige Gramm Triindon auf dem Wasserbade in möglichst wenig Nitrobenzol, fügt der Lösung alsdann so viel Eisessig zu, daß der Körper eben noch in Lösung bleibt, und gibt nun Brom im Überschusse zu, so wird ein bromhaltiges Derivat des Triindons gebildet.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit fällt nach einigem Stehen ein glänzend gelber Körper in langen Prismen aus.

Auch in Chloroform kann Triindon bromiert werden. Es muß hier das mit Brom versetzte Chloroform so lange erhitzt werden, bis alles Triindon in Lösung gegangen ist. Durch Versetzen der Chloroformlösung mit wenig Äther fällt der Körper bald schön kristallin aus.

Er kann aus Chloroform (event. unter Zusatz von Äther) umkristallisiert werden und schmilzt rein bei 269—270°.

Der Bromkörper löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther, schwer in Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform und Nitrobenzol.

In alkoholischem Kali löst sich der Körper mit grüner Farbe. In ganz analoger Weise wird Monobrombindon mit roter Farbe gelöst.

Die Analyse des Körpers zeigt, daß mein Triindon nur mit einem Molekül Brom in Reaktion getreten ist und ein Monobromtriindon gebildet hat. Diese Erscheinung ist ganz analog der Reaktion zwischen Bindon und überschüssigem Brom.

Analyse.

0,1388 g Substanz ergaben 0,3400 g CO_2 und 0,0359 H_2O
0,2376 g Substanz ergaben 0,0946 AgBr.

Berechnet für $C_{27}H_{18}O_4Br$	Gefunden
67,3 % C	66,9 % C
2,7 % H	2,9 % H
16,6 % Br	16,9 % Br.

Reduktion des Triindons.

Zur Darstellung des Reduktionsproduktes von Triindon löst man dieses in alkoholischer Natronlauge und erhitzt die entstandene grüne Lösung mit Zinkstaub, bis die Lösung braun geworden ist. Die braune Flüssigkeit wird sogleich an der Saugpumpe in überschüssige Salzsäure filtriert. In der Säure fällt so ein fast weißer Niederschlag aus, der das Reduktionsprodukt des Triindons darstellt. In Alkali löst es sich mit gelber Farbe. Beim Stehen dieser alkalischen Lösung oder noch schneller beim Erhitzen einer solchen geht die gelbe Farbe unter Oxydation rasch in Grün über.

Aus dieser grünen Lösung kann durch Säuren das Triindon wieder unverändert gefällt werden.

Das reduzierte Triindon löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und nicht in Petroläther und Wasser.

Das reduzierte Triindon schmilzt nicht sehr scharf. Bei 210° beginnen sich die im Schmelzröhrchen zerstreuten Partikelchen unter teilweisem Schmelzen grün zu färben, während die Hauptmasse bei 219—221° zu einer braunen Masse schmilzt.

Analyse.

0,1042 g Substanz ergaben 0,3040 g CO_2 und 0,0382 g H_2O
0,1054 g Substanz ergaben 0,3082 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{18}O_4$	Gefunden
79,8 % C	79,5 % C 79,7 % C
4,5 % H	4,1 % H 4,1 % H.

Spaltung des Triindons mit Phenylhydrazin.

Noch viel schöner zeigt sich eine Analogie zwischen Bindon und Triindon bei der Reaktion mit überschüssigem Phenylhydrazin. In ganz gleicher Weise wie Bindon wird auch Triindon durch Phenylhydrazin aufgespalten.

Erwärmt man 0,5 g Triindon mit 0,8 (6 Mol.) Phenylhydrazin in Eisessig, so wird als einziges Reaktionsprodukt das Diphenylhydrazon des Indandions gebildet.

Aus 0,5 g Triindon wurde so 1,3 g noch ungereinigtes Phenylhydrazon erhalten.

Legt man dem Vorgang die Formulierung

$$C_{27}H_{14}O_4 + 6\,H_2NNHC_6H_5 = 3\,C_6H_4\begin{cases} C{=}NNHC_6H_5 \\ CH_2 \\ C{=}NNHC_6H_5 \end{cases} + 4H_2O$$

zugrunde, so sind aus 0,5 g Triindon 1,2 g Phenylhydrazon zu erwarten.

Zur Isolierung des Körpers wird die Eisessiglösung nach beendeter Reaktion so sehr mit Wasser verdünnt, daß alles Phenylhydrazon ausfällt. Das abfiltrierte Phenylhydrazon wird mit stark verdünnter Essigsäure gewaschen, im Exsikkator getrocknet und gewogen.

Es schmilzt schon ohne Umkristallisieren bei 172° und bildet aus Alkohol die von W. Wislicenus und Kötzle beschriebenen charakteristisch verfilzten Nädelchen, die am Lichte eine Tendenz zur Rotfärbung zeigen.

Es ist also quantitativ das Diphenylhydrazon des Indandions entstanden.

Zur Identifizierung dieses Phenylhydrazons eignet sich außerdem noch eine schöne Farbenreaktion.

Ich habe sowohl bei dem Spaltungsprodukt des Bindons wie auch des Triindons beobachtet, daß das Produkt beim schwachen Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge eine intensiv indigoblaue Lösung gibt. Beim baldigen Verdünnen dieser blauen Lösung mit Wasser wird sie schwach rot und läßt das unveränderte Diphenylhydrazon wieder ausfallen.

Spaltung des Triindons mit Anilineisessig.

V. Kaufmann hat bei seinem „Diphthalyläthan", dem Triindon, gefunden, daß es in Anilin teilweise unzersetzt löslich ist, teilweise unter Salzbildung reagiert. Diese Beobachtung kann ich im allgemeinen bestätigen. Andere Resultate erhält man, wenn man Triindon mit Anilineisessig kocht.

Auch mit Anilineisessig wird eine Spaltung des Triindons hervorgerufen. Und zwar kann hier die Reaktion so geleitet werden, daß sowohl ein Anilinderivat des Bindons und gleichzeitig ein solches vom Indandion entsteht.

Erhitzt man 0,5 g Triindon mit ca. 5 g Anilin und 50 g Eisessig auf dem Wasserbade, so wird die Lösung — wahrscheinlich infolge von Salzbildung mit Anilin — zunächst grün.

Eisessig vermag die grünen Salze des Triindons nicht zu zersetzen (s. allgem. Teil). Die grüne Lösung wird alsbald blau. Die blaue Flüssigkeit versetzt man nun mit Wasser, bis aller blauer Farbstoff ausgefallen ist und beim Filtrieren vollständig auf dem Filter bleibt. Das Filtrat ist rot. Alle diese Erscheinungen erinnern an die Herstellung von Liebermanns „Anilidobindon".

Die Reaktionen des blauen Körpers lassen keinen Zweifel, daß er mit dem Liebermannschen Anilidobindon identisch ist. Das neben diesem Anilidobindon entstehende rote Produkt ist, wie später gezeigt werden wird, ein essigsaures Salz einer Base, die aus Anilin und Indandion entsteht.

Es ist offenbar eine Spaltung eingetreten.

Erhitzt man Triindon mit Anilin unter Zusatz von nur sehr wenig Eisessig, so verläuft die Spaltung in gleichem Sinne wie mit Phenylhydrazin. Es entsteht dann neben sehr geringen

Mengen des Liebermannschen Anilidobindons fast ausschließlich das oben erwähnte essigsaure Salz der Base des Indandions.

Es ist auch nachgewiesen worden, daß das Liebermannsche blaue Anilidobindon durch Anilin und wenig Eisessig aufgespalten wird. Hierüber wird weiter unten berichtet.

Reaktion des Triindons mit Alkali in Aceton.

Eine alkalische Lösung des Triindons in Aceton wird beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali in interessanter Weise verändert.

Die anfangs grüne Lösung wird alsbald braun, und beim Ansäuern dieser braunen Lösung fällt ein gelblichweißer Niederschlag flockig aus. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

Reaktion des Triindons mit Benzaldehyd.

Auch mit Benzaldehyd vermag Triindon zu reagieren. Indessen ist diese Reaktion, die in Analogie mit Bindon zu einem Benzaltriindon führen könnte, nicht näher studiert worden.

Tribenzoylenbenzol.

Erwärmt man 2 g Indandion mit einer Mischung aus 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig auf dem Wasserbade, so entsteht bereits innerhalb einer Minute eine kristalline Ausscheidung von Tribenzoylenbenzol.

Der Niederschlag wird im Verlaufe einiger Stunden so reichlich, daß die Flüssigkeit zu einem dünnen Brei erstarrt. Er ist durch ein später zu besprechendes rotes Kondensationsprodukt schwach gerötet. Um diese rote Beimischung zu entfernen, erhitzt man das Reaktionsgemisch noch einige Minuten über freier Flamme bis nahe zum Sieden, wobei nach besonderen Versuchen (s. unten) das rote Produkt in das gelbe Tribenzoylenbenzol übergeht. Ist der gesamte Niederschlag hierdurch gelb geworden, läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser und filtriert ab. Nach Abfließen der sauren Flüssigkeit digeriert man den Niederschlag, um kleine Beimengungen von Bindon zu entfernen, mit ammoniakalischem Wasser, bringt wieder aufs Filter und

wäscht mit wäßerigem Ammoniak so lange nach, bis das anfangs rote Filtrat farblos geworden ist. Hierauf wird mit ammoniakalischem Aceton gewaschen. Bei Gegenwart von Triindon, das bei dieser Reaktion auch in kleinen Mengen entsteht, geht dieses nun mit grüner Farbe in das Aceton und auf dem Filter bleibt reines Tribenzoylenbenzol.

Aus 2 g Indandion können so 1,3—1,5 g Tribenzoylenbenzol gewonnen werden, was 74—85 % der Theorie entspricht.

In gleicher Weise kann man bei der Darstellung von Tribenzoylenbenzol auch von einem molekularen Gemisch von Bindon und Indandion oder auch von reinem Bindon ausgehen.

Die Ausbeuten bleiben hierbei nicht hinter der oben angegebenen zurück. Aus 1 g eines molekularen Gemisches wurden so 0,8 g (ca. 85 % der Theorie); aus 1 g Bindon 0,7 g (ca. 75 % der Theorie) Tribenzoylenbenzol isoliert.

Arbeitet man hierbei mit stärker verdünnter Schwefelsäure, z. B. mit Schwefelsäure-Eisessig (1 + 9), so tritt das rote Kondensationsprodukt des Bindons, das später behandelt wird, stärker in Erscheinung. Schon oben bei der Kondensation mit Schwefelsäureeisessig (1 + 1) tritt dieser Körper, wenn man vom Bindon ausgeht, vorübergehend in größerer Menge auf. In stärker mit Eisessig verdünnter konzentrierter Schwefelsäure ist das rote Produkt beständiger und es bedarf sehr langem Erhitzens, um Tribenzoylenbenzol einigermaßen rein zu erhalten. Vom Bindon ausgehend kann mit dieser eisessigverdünnten Schwefelsäure Tribenzoylenbenzol überhaupt nicht rein erhalten werden.

Im übrigen ist die Ausbeute an Tribenzoylenbenzol mit dieser stärkeren Schwefelsäureverdünnung (1 + 9) nicht sehr reichlich. Ich erzielte auf dem Wasserbade vom Indandion oder dem molekularen Gemisch ausgehend nur 40—50 % der Theorie. Bei allen diesen Kondensationsversuchen wurde neben Bindon auch Triindon in geringer Menge im Reaktionsprodukt gefunden.

Nach dem von v. Kostanecki und Laczkowski angewandten Verfahren (trocknes Erhitzen von Indandion) konnte ich nur äußerst geringe Mengen Tribenzoylenbenzol gewinnen. Dagegen fand ich im Reaktionsgemisch ca. 10 % des angewandten Indandions als Triindon vor. Ebenso war das Resultat beim

trocknen Erhitzen eines molekularen Gemisches von Bindon und Indandion.

Das Tribenzoylenbenzol wird aus Benzaldehyd oder Nitrobenzol umkristallisiert und stellt dann lange, rein gelbe Nadeln dar. Durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Sandbade ist es leicht (schon bei 180°) zu sublimieren, wobei die Nadeln glänzender und derber werden.

Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, unverändert löslich in heißem Anilin, Nitrobenzol und Benzaldehyd.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe und fällt beim Verdünnen der Lösung unverändert aus. Gegen Alkalilösung ist es völlig indifferent.

In reinem Zustand schmilzt es bei sehr hoher Temperatur, sublimiert gleichzeitig in feinen Nädelchen und erstarrt aus dem Schmelzfluß in konzentrisch gruppierten Blättchen. Der Schmelzpunkt wurde in Chlorzink bestimmt. Er liegt bei 415°.

Analyse.

0,1000 g Substanz ergaben 0,3086 g CO_2 und 0,0296 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{12}O_3$	Gefunden
84,4 % C	84,1 % C
3,1 % H	3,3 % H.

Reduktion des Tribenzoylenbenzols.

Kocht man eine Aufschlemmung von Tribenzoylenbenzol in alkoholischem Natron längere Zeit kräftig und filtriert alsdann vom Ungelösten ab, so kann man im Filtrat neben dem Alkali nur jene geringen Spuren Tribenzoylenbenzol finden, die sich eben in Alkohol lösen. Sonst ist nichts im Filtrat nachzuweisen.

Wiederholt man dieses Kochen mit alkoholischem Natron unter Zugabe von etwas metallischem Zink, so löst sich das Tribenzoylenbenzol bald mit brauner Farbe auf. Die Lösung ist sehr unbeständig. Im Wasserstoffstrom ist sie länger haltbar. Jedoch fällt auch hier rasch ein gelber, dem Tribenzoylenbenzol ähnlicher Körper. Durch Einfiltrieren in verdünnte Salzsäure

wird dieser Körper sogleich gefällt. Durch seine Löslichkeit in heißem alkoholischen Alkali unterscheidet er sich scharf von Tribenzoylenbenzol. Erwärmt man die alkalische Lösung des reduzierten Tribenzoylenbenzols an der Luft, so tritt sehr rasch Oxydation zu Tribenzoylenbenzol ein. Schon nach einigen Minuten ist der aus der Lösung ausgefallene Körper erneut erhitzt nicht mehr in Lösung zu bringen. Er ist zu Tribenzoylenbenzol geworden.

Gibt man zur Lösung wiederum einige Körnchen Zinkstaub und erhitzt jetzt, so kehrt die braune Farbe des reduzierten Tribenzoylenbenzols bei jedem Erhitzen zurück, um beim Erkalten unter Ausscheidung des Reduktionsproduktes wieder zu verschwinden. Filtriert man nach dem Erkalten der Flüssigkeit das reduzierte Tribenzoylenbenzol ab, so erscheint das alkalische Filtrat mehr oder weniger blau. Verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Äther aus, so geht die blaue Farbe in den Äther. Der blaue Äther wird beim Konzentrieren unter Abscheidung eines gelben Körpers rot. Durch Ansäuern wird die blaue Lösung schwach gelb.

Diese Reaktionen harren noch der Aufklärung und scheinen sehr geeignet zu sein zur Feststellung der Identität des Tribenzoylenbenzols. Durch schnelles Einfiltrieren der braunen Lösung des reduzierten Tribenzoylenbenzols in verdünnte Salzsäure wurde ein rein gelbes Produkt ausgefällt, das folgende Analyse zeigt.

Analyse.

0,1642 g Substanz ergaben 0,5038 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden
$C_{27}H_{16}O_3$	$C_{27}H_{18}O_3$	
83,3 % C	83,0 % C	83,7 % C
4,1 % H	4,6 % H	4,0 % H.

Rotes Kondensationsprodukt.

(Rhodobindon.)

Wie das Tribenzoylenbenzol aus Indandion, so entsteht das Rhodobindon aus Bindon.

Erhitzt man 10 g feingepulvertes Bindon mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 90 ccm Eisessig 5—6 Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht in sehr glatter Weise das Rhodobindon als roter, kristalliner Niederschlag. Nach dem Verdünnen der noch heißen Flüssigkeit mit Alkohol filtriert man das Produkt ab und wäscht es durch wiederholtes Anschlemmen mit ammoniakalischem Wasser, welches unverändertes Bindonsalz mit violettroter Farbe aufnimmt, bis das Filtrat farblos abläuft. Alsdann versucht man, ob ammoniakalischer, verdünnter Alkohol noch etwas zu lösen vermag. Etwa vorhandenes Triindon wird hierbei mit grüner Farbe gelöst.

Es sind auf diese Weise 7 g Rhodobindon zu isolieren. Es wird zur völligen Reinigung in zur Lösung nicht hinreichender Menge Nitrobenzol (auf 5 g Rohprodukt ca. 50 g Nitrobenzol) zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird dann abfiltriert, wodurch das im siedenden Nitrobenzol leichter lösliche Tribenzoylenbenzol ausgezogen wird. Dieses Verfahren wird event. mehrmals wiederholt. Schließlich wird der auf dem Filter bleibende Anteil aus Nitrobenzol umkristallisiert. Der Körper stellt alsdann schön ausgebildete tiefrote Nadeln dar. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich bei gewöhnlicher Temperatur mit braunroter Farbe. Beim Verdünnen der Säure fällt er wieder unverändert aus.

Eine charakteristische Farbenerscheinung erhält man, wenn man die Lösung des Rhodobindons in konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Hierbei entsteht zunächst eine tief dunkelgrüne Lösung. Erhitzt man weiter bis zum Sieden der Schwefelsäure, so erscheint die Säure in dickeren Schichten bei durchfallendem Lichte purpurrot, während die dünneren an der Glaswand herablaufenden Schichten noch dunkelgrün aussehen. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser gelbbraun gefärbt.

Rhodobindon ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Es kann in Phenol und Nitrobenzol unverändert gelöst werden.

Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Zwischen 315° und 325° sintert es zusammen und schmilzt unter Zersetzung.

Analyse.

0,1397 g Substanz ergaben 0,4313 g CO_2 und 0,0412 g H_2O
0,1554 g Substanz ergaben 0,4797 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

Berechnet für $C_{36}H_{16}O_4$	Gefunden	
84,4 % C	84,2 % C	84,2 % C
3,1 % H	3,3 % H	3,4 % H.

Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Rhodobindon.

Das rote Kondensationsprodukt des Bindons ist durchaus nicht in dem Maße indifferent, wie dies bisher angenommen wurde.

Schon beim Erhitzen des Körpers mit alkoholischer Natronlauge wird er gelöst unter Bildung des Natriumsalzes einer neuen Säure. Filtriert man die so entstandene braungelbe Lösung des Natriumsalzes in überschüssige, wäßrige Mineralsäure oder Essigsäure, so scheidet sich die Säure zunächst in hellgelben Flocken aus, die allmählich sich mehr und mehr röten, bis der ganze Niederschlag ziegelrot geworden ist.

Dieser ziegelrote flockige Niederschlag wird abfiltriert und über Kalziumchlorid getrocknet.

Das so dargestellte Produkt ist jetzt in alkalischem Alkohol leichter löslich als das ursprüngliche Rhodobindon. Auch in Eisessig, Toluol und anderen organischen Lösungsmitteln ist es etwas löslicher geworden. Bei längerem Erhitzen in diesen Lösungsmitteln geht es auch, wie das ursprüngliche Produkt, leicht in Tribenzoylenbenzol über.

Der Körper ist so labil, daß er nicht umkristallisiert werden konnte. Seine Analysen sind deshalb nie übereinstimmend ausgefallen. Sie zeigen alle Werte, die auf eine Anlagerung eines Moleküls Wasser hinzudeuten scheinen.

Wenn man versucht, den Körper aus Nitrobenzol umzukristallisieren, so erhält man ein Gemisch von unverändertem Rhodobindon und von Tribenzoylenbenzol, wie aus dem mikroskopischen Bilde hervorgeht. Der aus Nitrobenzol umkristallisierte Körper zeigt auch die leichtere Löslichkeit in alkalischem Alkohol nicht mehr.

Analyse.

0,1990 g Substanz ergaben 0,6070 g CO_2 und 0,0606 g H_2O
0,1478 g Substanz ergaben 0,4510 g CO_2 und 0,0432 g H_2O
0,1715 g Substanz ergaben 0,5260 g CO_2 und 0,0518 g H_2O
0,1573 g Substanz ergaben 0,4820 g CO_2 und 0,0480 g H_2O
0,1346 g Substanz ergaben 0,4058 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{27}H_{12}O_3$	$C_{36}H_{18}O_5$				
84,4 % C	81,5 % C	83,1 % C	83,2 % C	83,6 % C	83,5 % C
3,1 % H	3,3 % H	3,4 % H	3,3 % H	3,4 % H	3,4 % H.

Natriumsalz des mit alkoholischer Natronlauge aufgespaltenen Rhodobindons.

Besser wie die freie Säure sind die Salze des aufgespaltenen Rhodobindons zu isolieren.

Erhitzt man etwas Rhodobindon mit wenig überschüssiger, alkoholischer Natronlauge in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, so tritt in kurzer Zeit Lösung des Rhodobindons ein.

Filtriert man die braune Lösung und konzentriert sie auf dem Wasserbade, so scheiden sich bald orangegelbe Nadeln des Natriumsalzes in der Flüssigkeit ab. Ist dies erreicht, nimmt man die Lösung vom Wasserbade, läßt erkalten und filtriert den entstandenen Niederschlag ab.

Das Salz stellt schöne, wohl ausgebildete, orange Nädelchen dar und löst sich leicht in absolutem Alkohol oder Aceton. In Wasser und wasserhaltigen Flüssigkeiten löst es sich ebenfalls. Beim Erwärmen einer solchen wäßrigen Lösung wird sie in kurzer Zeit unter Bildung von Tribenzoylenbenzol zersetzt.

In gleicher Weise wie das Natriumsalz kann auch ein Kaliumsalz hergestellt werden.

Analyse.

0,1868 g Substanz ergaben 0,0226 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{36}H_{17}O_5Na$	Gefunden
4,1 % Na	3,9 % Na.

Aufspaltung des Rhodobindons zu Tribenzoylenbenzol.

Die absolut alkoholische Lösung des Alkalisalzes vom Rhodobindon kann man stundenlang erhitzen, ohne daß Tribenzoylenbenzol abgeschieden wird. Fügt man aber zu dieser Lösung einige Kubikzentimeter Wasser, so scheidet sich in kurzer Zeit eine wesentliche Menge Tribenzoylenbenzol ab.

Neben diesem muß nach meiner Formulierung Indandion entstehen. Doch ist der Nachweis dieses Indandions in diesem Falle nicht immer ganz leicht. Sehr gut gelingt die Isolierung beider Spaltstücke, wenn man die Spaltung mit wäßrigem Ammoniak im Einschmelzrohre durchführt.

Quantitative Aufspaltung durch wäßrigen 10 %igen Ammoniak.

Zur genaueren Untersuchung dieser Reaktion wurde unter Bedingungen gearbeitet, die das entstehende Indandion als solches nachweisen lassen. Zu diesem Zwecke wurde das aus Nitrobenzol umkristallisierte Rhodobindon im Einschmelzrohr mit der zwanzigfachen Menge wäßrigem 10 %igem Ammoniak eine Stunde auf 100° erhitzt.

Nach Öffnen des Rohres wird die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltriert und dieser mit Wasser tüchtig gewaschen. Das Filtrat ist braun. Der Rückstand ist grüngelb. In dem bei der Ammoniakspaltung erhaltenen Filtrat ist Indandion enthalten, welches nach dem Ansäuern und mehrtägigem Stehen Indandion fallen läßt. Es kann durch seine Kristallform, seine leichte Kondensierbarkeit zu Bindon sowie sein Diphenylhydrazon identifiziert werden.

Der Filterrückstand enthält außer Tribenzoylenbenzol, je nach der Länge der Einwirkung des Ammoniaks Triindon, welches aus Indandion unter diesen Bedingungen leicht entsteht.

Durch Waschen mit ammoniakalischem Alkohol gelingt es leicht, das Tribenzoylenbenzol frei von dieser Beimengung zu erhalten.

Aus 0,3688 g Rhodobindon wurden auf diese Weise 0,2770 g Tribenzoylenbenzol isoliert statt 0,2766 g, wie es die Theorie erfordert.

Aufspaltung des Rhodobindons mit Pyridin.

Wie schon erwähnt, haben v. Kostanecki und Laczkowski Rhodobindon durch Kristallisieren aus Pyridin in Tribenzoylenbenzol übergeführt.

Diese Spaltung ist durch den Wassergehalt des Pyridins veranlaßt.

Auch bei diesem Übergang muß Indandion abgespalten werden. In der Tat ist dieses — bezw. Bindon — in der Mutterlauge vom Tribenzoylenbenzol leicht nachzuweisen.

Verdünnt man das Pyridin nach der Kristallisation des Tribenzoylenbenzols mit Wasser, um die letzten Reste von Tribenzoylenbenzol zu fällen, und konzentriert hierauf die Flüssigkeit, so nimmt sie sehr bald die Farbe der Bindonsalze an. Aus dem schließlich mittels Säure ausgefällten Bindon läßt sich leicht zum Zwecke der Identifizierung das Liebermannsche Anilidobindon herstellen.

Die kleinsten Spuren Bindon kann man auf diese Weise erkennen. Man löst sie in wenig schwach alkalischem Alkohol. Die Lösung muß rot sein. Hierauf wird die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit einigen Tropfen Anilin versetzt. Nach längerem Erhitzen im Wasserbade wird die Flüssigkeit filtriert. Der Rückstand auf dem Filter muß mit Aceton befeuchtet blau werden.

Spaltung des Rhodobindons mit Schwefelsäure-Eisessig.

Erhitzt man Rhodobindon mit einem Gemisch aus gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig bis nahe zum Sieden, so tritt in wenig Minuten eine Spaltung in Tribenzoylenbenzol und Indandion ein. Nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser wird Tribenzoylenbenzol abfiltriert und das Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird eingedampft und der Rückstand gibt mit wäßrigem Ammoniak die braune Farbe der Indandion- oder die violette Farbe der Bindonsalze. Auch in Anilidobindon konnte das abgespaltene Indandion übergeführt werden.

Spaltung mit Anilin-Eisessig.

Die schönste Methode der Aufspaltung des roten Kondensationsproduktes ist die mit Anilineisessig. Diese Aufspaltung gibt einen trefflichen Einblick in die Konstitution des Körpers.

Das hierbei auftretende Spaltprodukt ist nun kein Tribenzoylenbenzol.

Dies ist ganz analog der Aufspaltung des Triindons. Wie beim Triindon Anilidoprodukte der Spaltstücke entstehen, so finden wir auch hier als Spaltprodukt einerseits ein Anilinderivat des Tribenzoylenbenzols, anderseits ein Anilidoprodukt des Indandions.

Dies zeigt deutlich, daß dem Rhodobindon das Skelett des Tribenzoylenbenzols bereits zugrunde liegt.

Es ist interessant, daß hierbei ein Anilinderivat des Tribenzoylenbenzols entsteht, das aus Tribenzoylenbenzol nicht direkt erhalten werden kann.

Zur Durchführung der Reaktion löste ich 2 g aus Nitrobenzol umkristallisiertes Rhodobindon in 50 ccm Anilin, wobei alsbald der von Ephraim beschriebene Anilidokörper ausfiel.

Nun wurde die Reaktionsmasse mit ca. 10 ccm Eisessig versetzt. Sogleich nach Zugabe des Eisessigs färbte sich die zuerst gelbrote Lösung etwas dunkler und schließlich schön rot. Nach einer halben Stunde war die Reaktion beendet. Ich verdünnte nun nach dem Erkalten mit verdünnter Essigsäure und filtrierte vom entstandenen Niederschlage ab. Der Niederschlag ist orangegelb und ist das Anilinderivat des Tribenzoylenbenzols, das in Zukunft als Aniltribenzoylenbenzol bezeichnet werden soll. Das Filtrat ist intensiv rot und enthält das rote Acetat eines Dianilinderivates vom Indandion.

Es wurde auf diese Weise 1,80 g rohes Aniltribenzoylenbenzol und aus dem roten Filtrat durch Aussalzen mittels Kochsalzlösung 1,1 g Rohprodukt eines Hydrochlorids des Dianilindandions erhalten.

Die Theorie verlangt 1,79 g Aniltribenzoylenbenzol und 1,29 g Dianilindandion.

Das isolierte Ephraimsche Anilidoprodukt des Rhodobindons mittels Eisessig allein erhitzt, zeigt keine Veränderung. Erst Anilin und Eisessig führen die Spaltung herbei.

Das zweite Spaltprodukt des Rhodobindons, das Dianilindandion, wird bei der Besprechung der Anilidoprodukte näher beschrieben werden. Es wurde durch die charakteristische Kristallform der freien Base sowie ihres Chlorids und durch den Übergang in Anilidobindon als Dianilindandion erkannt.

Aniltribenzoylenbenzol.

Aniltribenzoylenbenzol ist ein orangegelber Körper, der sich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol nur sehr wenig, in Anilin und Nitrobenzol leicht löst.

Zum Umkristallisieren eignet sich vorzüglich Toluol, aus dem es in schönen, mikroskopischen Nädelchen kristallisiert. Aniltribenzoylenbenzol schmilzt bei 291—292° und kann mittels alkoholischer Salzsäure leicht in Tribenzoylenbenzol verwandelt werden.

Analyse.

0,1182 g Substanz ergaben 0,3738 g CO_2 und 0,0420 g H_2O
0,1127 g Substanz ergaben 0,3582 g CO_2
0,1534 g Substanz ergaben 4,1 ccm N (730 mm 18°).

Berechnet für $C_{33}H_{17}O_2N$	Gefunden	
86,25 % C	86,2 % C	86,1 % C
3,7 % H	3,9 % H	—
3,0 % H	3,3 % N	—

Abspaltung von Anilin aus Aniltribenzoylenbenzol.

Erhitzt man Aniltribenzoylenbenzol mit alkoholischer Salzsäure (aus 96 %igem Alkohol hergestellt) im Einschlußrohr auf 100 g, so tritt innerhalb weniger Stunden eine vollständige Spaltung ein.

Das auf diese Weise gewonnene Tribenzoylenbenzol zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol den Schmelzpunkt 415°.

Analyse.

0,1344 g Substanz ergaben 0,4146 g CO_2 und 0,0379 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{12}O_3$	Gefunden
84,4 % C	84,1 % C
3,1 % H	3,2 % H.

Reduktion des aufgespaltenen Rhodobindons.

Die braune Lösung des Alkalisalzes des aufgespaltenen Rhodobindons in absolutem Alkohol läßt sich mit der gleichen Menge einer 5%igen wäßrigen Natronlauge verdünnen, ohne daß innerhalb einiger Stunden in der Kälte Tribenzoylenbenzol abgeschieden wird. In einer so verdünnten alkalischen Lösung tritt mit Devardascher Legierung noch eine lebhafte Wasserstoffentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur ein. Hierdurch wird das in Lösung befindliche Salz des Rhodobindons in glatter Weise reduziert. Die braune Farbe nimmt allmählich einen mehr gelben Farbenton an. Nach 15—20 Minuten kann die Reduktion unterbrochen werden. Man filtriert alsdann die Lösung in verdünnte Salzsäure, wodurch sich ein karmin- bis bordeauxroter Körper flockig ausscheidet.

Der abfiltrierte Niederschlag wird auf Tonteller gestrichen und an der Luft gut getrocknet. Er löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und kann aus absolutem Äther umkristallisiert werden.

Hierbei ist dafür Sorge zu tragen, daß der Körper möglichst rasch wieder aus dem Lösungsmittel isoliert wird.

Durch rasches Einengen des Äthers auf dem Wasserbade erhält man den Körper in bordeauxroten, kristallinen Massen, die leicht wieder in Alkohol und Äther löslich sind (Analyse I).

Verbleibt aber der Körper zu lange im Äther, so scheidet sich an den Glaswandungen ein viel dunklerer, fast schwarzer Niederschlag ab, der nahezu unlöslich ist in Äther und beim Erhitzen nurmehr schwierig vom Benzol aufgenommen wird. Mit alkalischem Alkohol kann man ihn ebenso, wenn auch schwerer in Lösung bringen wie den roten in Äther leicht löslichen Körper.

Der in Äther unlösliche schwarze Körper zeigt Analysenzahlen, die auf eine Abspaltung von Wasser schließen lassen (Analysen II).

Analysen I.

0,1530 g Substanz ergaben 0,4546 g CO_2 und 0,0620 g H_2O
0,1176 g Substanz ergaben 0,3490 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{36}H_{22}O_5$	$C_{36}H_{24}O_5$		
80,8 % C	80,6 % C	81,0 % C	80,9 % C
4,1 % H	4,5 % H	4,5 % H	4,5 % H.

Analysen II.

0,1113 g Substanz ergaben 0,3379 g CO_2 und 0,0447 g H_2O
0,1286 g Substanz ergaben 0,3896 g CO_2 und 0,0474 g H_2O
0,1838 g Substanz ergaben 0,5570 g CO_2 und 0,0699 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{36}H_{20}O_4$	$C_{36}H_{22}O_4$			
83,7 % C	83,3 % C	82,8 % C	82,6 % C	82,6 % C
3,9 % H	4,3 % H	4,5 % H	4,1 % H	4,2 % H.

Aufspaltung des reduzierten Rhodobindons.

Dieses reduzierte Rhodobindon zeigt nun ganz analoge Reaktionen wie das nicht reduzierte mit Alkali aufgespaltene Rhodobindon.

Mit Alkali bildet es in absolutem Alkohol ein Salz. Bei Gegenwart von Wasser wird diese Alkalilösung wie die entsprechende Lösung des Rhodobindons völlig aufgespalten.

Als Spaltprodukte finden sich:

1. ein reduziertes Tribenzoylenbenzol,
2. Indandion.

Das hierbei entstehende reduzierte Tribenzoylenbenzol ist identisch mit dem durch direkte Reduktion von Tribenzoylenbenzol entstandenen Produkt.

Zur Durchführung dieser Spaltung habe ich folgende Methode für bewährt gefunden:

Man löst das Reduktionsprodukt in mit alkoholischem Alkali versetztem, absolutem Alkohol, filtriert die Lösung und

verdünnt sie schließlich mit der 10 fachen Menge Wasser. Hierauf gibt man so viel Äther zu, daß dieser die wäßrige Flüssigkeit in einer mehrere Zentimeter breiten Schicht bedeckt.

Nach mehrtägigem Stehen ist das rote Reduktionsprodukt gespalten, und das reduzierte Tribenzoylenbenzol scheidet sich als rein gelber Niederschlag in der wäßrigen Flüssigkeit aus. Sie wird mit Salzsäure angesäuert und aus der sauren Lösung der gelbe Niederschlag abfiltriert. Dieser ist das reduzierte Tribenzoylenbenzol. Er wird nun mit Wasser und mit Alkohol nacheinander gewaschen und getrocknet. Das reduzierte Tribenzoylenbenzol ist ein ungemein labiler Körper. In Lösung wird er in kürzester Zeit oxydiert. In Nitrobenzol erhitzt, wird er sogleich zu Tribenzoylenbenzol. Aber auch in Pyridin gelöst, wird er rasch oxydiert.

In alkoholischem Kali geht er in der Hitze mit braunroter Farbe in Lösung. Auch in dieser Lösung wird er innerhalb weniger Augenblicke zu Tribenzoylenbenzol, das ausfällt und durch erneutes Erhitzen nicht mehr in Lösung gebracht werden kann.

Die Löslichkeit im alkoholischen Alkali ist sehr merkwürdig; denn die Lösung erfolgt nicht sogleich beim Erhitzen, sondern tritt erst nach einigem Kochen, dann aber fast plötzlich ein. Dieses eigentümliche Verhalten läßt es zweifelhaft erscheinen, daß es sich um eine einfache Salzbildung handelt.

Dieses interessante Verhalten zeigt auch das durch direkte Reduktion erhaltene Produkt aus Tribenzoylenbenzol.

Um das zweite Spaltprodukt Indandion nachzuweisen, habe ich die Spaltung im Wasserstoffstrom in wäßrig alkoholischer Lauge ausgeführt. Im eingedampften Filtrat vom reduzierten Tribenzoylenbenzol läßt sich leicht in derselben Weise Bindon nachweisen, wie dies beim nicht reduzierten Produkt mehrmals geschildert wurde.

In besonderem Maße zeigt sich eine Analogie des reduzierten Rhodobindons mit dem nicht reduzierten Produkt durch sein Verhalten gegen Anilin und Anilineisessig.

Mit Anilin erwärmt, geht das reduzierte Rhodobindon in Lösung. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich eine in schönen,

gelben Nadeln kristallisierende Substanz nach längerem Stehen aus der Lösung aus. Es kann kein Zweifel sein, daß dieses Produkt das reduzierte Anilidoprodukt des Rhodobindons ist. Mit Anilineisessig gekocht, tritt auch hier Spaltung ein. Neben einem Tribenzoylenbenzolderivat, das nicht isoliert wurde, ist hierbei wieder das Dianilindandion zu isolieren.

Die Derivate des reduzierten Rhodobindons konnten bisher wegen Mangel an reinem Reduktionsprodukt nicht in genügender Menge in analysenreinem Zustande erhalten werden.

So viel läßt sich aber schon jetzt aus den vorliegenden Daten mit Bestimmtheit erkennen, daß bei der Reduktion des Rhodobindons diese nur innerhalb des Tribenzoylenbenzolrestes eingreift, den Indandionrest aber unverändert läßt.

Über die Art der Konstitution des reduzierten Tribenzoylenbenzols lassen sich bis heute bestimmte Angaben nicht machen.

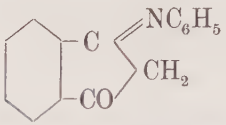
Analyse.

0,1090 g Substanz ergaben 0,3324 g CO_2 und 0,0394 g H_2O
0,1836 g Substanz ergaben 0,5600 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{27}H_{16}O_3$	$C_{27}H_{18}O_3$		
83,3 % C	83,0 % C	83,2 % C	83,1 % C
4,1 % H	4,6 % H	4,0 % H	4,0 % H.

Die Anilinderivate des Indandions.

Monoanilindandion.



Zur Herstellung von Monoanilindandion wurden zuerst 3 g Indandion mit einer erkalteten Mischung von 10 ccm Anilin und 20 ccm Eisessig übergossen und unter öfterem Umschütteln etwa eine Stunde sich selbst überlassen. Das Indandion geht in Lösung und bald bildet sich ein kristalliner, schmutziggrüner Niederschlag.

Dieser wird von der Flüssigkeit abfiltriert und in Äther aufgeschlemmt. Der Äther löst das etwa entstandene blaue Anilbindon und noch vorhandenes Anilinacetat und nach dem Abfiltrieren bleibt das gereinigte Monoanilprodukt des Indandions auf dem Filter.

Besser ist es, das Indandion in der 3—4fachen Menge Anilin auf dem Wasserbade zu lösen und nach dem Erkalten der Lösung die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure im Überschuß zu versetzen. Aus der essigsauren Flüssigkeit fällt in kurzer Zeit ein gelbgrüner Körper, das Monoanilindandion, in fast reinem Zustande aus.

Das neue Derivat wird aus Aceton umkristallisiert und stellt dann rechteckige, gelbgrün durchsichtige Blättchen mit metallisch bronzeglänzender Oberfläche dar.

Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform. Schwerer geht es mit Benzol in Lösung, nicht mit Äther und Wasser.

Läßt man größere Mengen aus einem Lösungsmittel langsam auskristallisieren, so bilden sich derbere rechteckige Täfelchen. Wird aber ein Tropfen einer solchen Lösung zur raschen Verdunstung gebracht (z. B. auf einem Objektträger), dann kristallisiert der Körper auch in schön ausgebildeten Nädelchen. Solche feinen Nädelchen entstehen auch beim Stehenlassen einer heißen Benzollösung, aus der der Körper beim Erkalten sehr rasch ausfällt.

Auch in kaltem Eisessig löst sich Monoanilindandion unverändert. Beim Erhitzen der Lösung aber entsteht Bindonanil. Eine alkoholische oder auch eine Acetonlösung des Körpers geht schon in der Kälte beim Ansäuern mit einer Mineralsäure sofort in Bindonanil über. Die Lösung wird schön blau und läßt beim Verdünnen mit Wasser Bindonanil fallen. In der wäßrigen Flüssigkeit kann das abgespaltene Anilin durch Chlorkalk nachgewiesen werden.

Erhitzt man Anilindandion mit Anilin, so entsteht eine Lösung des Körpers in Anilin, die Lösung ist grünbraun und verändert ihre Farbe beim Erhitzen nicht. Setzt man dieser Lösung einige Tropfen Eisessig zu und erhitzt, so bleibt die Lösung in der Hitze grünbraun, wie sie vor Zusatz des Eis-

essigs war. Beim Erkalten der Lösung wird sie rot. Die tiefrote Lösung scheint einem Salz des Dianilindandions anzugehören. Beim Erhitzen dieser rot gewordenen Lösung wird sie wieder grünbraun, um beim Erkalten wieder rot zu werden.

Versetzt man einige Körnchen des Monoanilproduktes mit einer geringen, zur Lösung nicht hinreichenden Menge Alkohol, so löst es sich sogleich, wenn man einige Tropfen alkoholisches Alkali zugibt. Die Lösung ist orangegelb, sie scheint ein lösliches Alkalisalz zu enthalten.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Aufschlemmung von Monoanilindandion in absolutem Äther, so geht es bald in fast weiße Nädelchen über. Dieser neue Körper ist offenbar ein Hydrochlorid des Monoanilindandions. Aus der stark sauren Flüssigkeit isoliert, zerfällt es rasch, wobei Liebermannsches Bindonanil entsteht.

Das Monoanilindandion schmilzt und zersetzt sich zwischen 208 und 212°.

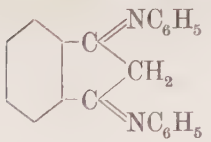
In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rein gelber Farbe.

Analyse.

0,1754 g Substanz ergaben 0,5206 g CO_2 und 0,0808 g H_2O
0,2170 g Substanz ergaben 11,8 ccm (740 mm 16°).

Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
81,4 % C	81,0 % C
5,0 % H	5,2 % H
6,3 % N	6,2 % N

Dianilindandion.



Erhitzt man 1 g Indandion mit 20 ccm Anilin und 5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade, so wird die Flüssigkeit etwa im Laufe einer Stunde intensiv rot.

Die rote Flüssigkeit enthält das Acetat des Dianilindandions.

Es wird nun mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis das Anilin in Lösung gegangen ist, und die essigsaure Lösung filtriert. Auf Zusatz von Natriumchloridlösung kristallisiert das Chlorid des Dianilindandions bald aus der Flüssigkeit aus. Es bildet rote Kristallnadeln.

Ebensogut kann man auch vom Bindon ausgehen.

0,5 g Bindon mit 20 ccm Anilin und 5 ccm Eisessig in derselben Weise erhitzt, gibt zunächst blaues Bindonanil. Nach zweistündigem Weitererhitzen auf dem Wasserbad ist die blaue Flüssigkeit tiefrot geworden und kann nun in gleicher Weise aufgearbeitet werden.

Aus dem Chlorid erhält man die freie Base leicht, wenn man die alkoholische Lösung mit stark verdünnter Lauge versetzt. Die Base fällt in feinen, langen, orangefarbenen Nadeln kristallisiert aus dem verdünnten Alkohol aus.

Das orangegelbe Dianilindandion liefert gut kristallisierende, rote, recht beständige Salze. Es besitzt keinerlei sauren Charakter mehr. Demzufolge löst es sich in alkoholischem Alkali nicht und unterscheidet sich dadurch von Monoanilindandion.

Die Base kristallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen, langen Nadeln, die 1 Molekül Kristallwasser besitzen. Aus 96 %igem Alkohol kristallisiert das Dianilindandion in braungelben, derben, quadratischen Blättchen, die ebenfalls ein Kristallwasser besitzen.

Im Dampftrockenschrank wird die Base wasserfrei ohne wesentliche Änderung der Farbe.

Die wasserhaltige Base schmilzt bei 181°, die wasserfreie bei 176—177°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit rein gelber Farbe wie das Monoanilindandion.

Das Dianilindandion löst sich leicht in Aceton, Äther, Chloroform, Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther, nicht in Wasser.

Die Substanzen der Analysen I, II und IV sind aus verdünntem Alkohol in orangegelben Nadeln erhalten worden.

Analyse III stammt aus einem in 96 %igem Alkohol umkristallisierten Produkt.

Analysen V, VI, VII enthalten die Werte der wasserfreien Base.

Analysen.

I. 0,1326 g Substanz ergaben 0,3914 g CO_2 und 0,0708 g H_2O
II. 0,1452 g Substanz ergaben 0,4254 g CO_2 und 0,0760 g H_2O
III. 0,1465 g Substanz ergaben 0,4580 g CO_2 und 0,0722 g H_2O
IV. 0,1976 g Substanz ergaben 15,5 cm N (730 mm 19°)
V. 0,1204 g Substanz ergaben 0,3761 g CO_2 und 0,0590 g H_2O
VI. 0,0748 g Substanz ergaben 0,2325 g CO_2 und 0,0382 g H_2O
VII. 0,1004 g Substanz ergaben 0,3112 g CO_2 und 0,0520 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{16}H_2 + H_2O$	Gefunden		
80,2 % C	80,5 % C	79,9 % C	80,8 % C
5,8 % H	6,0 % H	5,8 % H	5,5 % H
8,9 % N	8,5 % N	—	—

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden		
85,1 % C	85,2 % C	84,7 % C	84,5 % C
5,4 % H	5,5 % H	5,7 % H	5,8 % H

Hydrochlorid von Dianilindandion.

Das Chlorhydrat des Dianilindandions ist — wie schon oben erwähnt — das erste leicht faßbare Produkt bei der Herstellung der Substanz.

Es entsteht, wenn man die verdünnte, essigsaure Lösung der Base mit Kochsalzlösung versetzt.

Das Produkt kristallisiert sehr leicht in derben, rhombischen, tiefroten Kristallen.

Es schmilzt, wie alle Salze der Base, sehr unscharf. Das Hydrochlorid sintert zwischen 253—260° zusammen.

In heißem Alkohol löst sich das Salz leicht und kann aus diesem durch Zusatz von wenig Äther schön kristallin erhalten werden. Auch das Hydrochlorid hat wie die Base ein Molekül Kristallwasser, wie die Analysen zeigen.

Analysen.

0,1637 g Substanz ergaben 0,4310 g CO_2 und 0,0822 g H_2O
0,3017 g Substanz ergaben 0,7926 g CO_2 und 0,1338 g H_2O
0,1120 g Substanz ergaben 8 ccm N (755 mm 20°)
0,1484 g Substanz ergaben 10,5 ccm N (730 mm 16°)
0,3790 g Substanz ergaben 0,1602 g AgCl
0,2772 g Substanz ergaben 0,1130 g AgCl

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2Cl + H_2O$	Gefunden	
71,8 % C	71,8 % C	71,6 % C
5,5 % H	5,6 % H	5,0 % H
8,0 % N	7,8 % N	7,9 % N
10,1 % Cl	10,46 % Cl	10,1 % Cl

Außer dem kristallwasserhaltigen Chlorid gibt es auch noch ein salzsaures Salz, das kein Kristallwasser enthält.

Um dieses wasserfreie Salz herzustellen, löst man im Dampftrockenschrank getrocknete Base in absolutem Äther und gießt die orangegelbe Lösung in absoluten Äther, der mit trockenem Salzsäuregas gesättigt ist.

Es fällt beim Zusammengießen der ätherischen Flüssigkeiten augenblicklich ein neues rotes Salz. Nach dem Abfiltrieren und raschen Trocknen im Dampftrockenschrank wird das Salz aus absolutem Alkohol umkristallisiert, aus dem es event. durch Äther ausgefällt werden kann.

Es stellt so kurze, kleine Nädelchen dar, die etwas heller rot sind als das wasserhaltige Produkt und prächtig glänzen.

Analyse.

0,1116 g Substanz ergaben 0,3090 g CO_2 und 0,0506 g H_2O
0,2304 g Substanz ergaben 8 ccm N (720 mm 22 °)
0,2174 g Substanz ergaben 0,0940 g AgCl
0,2429 g Substanz ergaben 0,1076 g AgCl

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2Cl$	Gefunden	
75,8 % C	75,5 % C	
5,1 % H	5,1 % H	
8,4 % N	8,3 % N	
10,7 % Cl	10,6 % Cl	10,7 % Cl

Monosulfat des Dianilindandions.

Wie das Chlorid, so kann man auch das Sulfat der Base erhalten. Wenn man die essigsaure Lösung der Base nicht mit Kochsalz, sondern mit Natriumsulfat zersetzt, so entsteht ganz glatt das Sulfat des Dianilindandions.

Es fällt nach längerem Stehen aus der Flüssigkeit aus.

Um Hydrolyse zu vermeiden, kann man der Flüssigkeit noch etwas verdünnte Schwefelsäure zugeben.

Nach dem Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlags wird er zur Enfernung der freien Base mit Äther gewaschen und aus Alkohol in gleicher Weise wie das Chlorid umkristallisiert. In Alkohol löst sich das Sulfat weit schwerer als das Chlorid. Auch hier beschleunigt Zusatz von Äther die Ausscheidung des Salzes.

Langsam auskristallisiertes Salz stellt wohl ausgebildete, charakteristische, rhombische Blättchen dar. Diese sind braunrot und lösen sich in Alkohol mit braunroter Farbe.

Der Körper scheint zwei Moleküle Kristallwasser zu enthalten.

Analyse.

0,1192 g Substanz ergaben 0,3028 g CO_2 und 0,0560 g H_2O
0,2037 g Substanz ergaben 15 ccm N (734 mm 22°)
0,2387 g Substanz ergaben 0,0756 g $BaSO_4$

Berechnet für $(C_{21}H_{16}N_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$	Gefunden
69,4 % C	69,3 % C
5,3 % H	5,3 % H
7,7 % N	8,0 % N
13,2 % SO_4	13,1 % SO_4

Bisulfat des Dianilindandions.

Bei dem Versuch, ein wasserfreies Salz aus der absolut ätherischen Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure herzustellen, wurde ein in schön ausgebildeten feinen Nadeln kristallisierendes Produkt erhalten, das sich als ein an Schwefelsäure reicheres Salz der Base erwies.

Während bei dem oben besprochenen Salz auf zwei Moleküle Base ein Schwefelsäuremolekül trifft, finden wir in dem nun zu besprechenden Salz eine Schwefelsäure auf ein Molekül der Base.

Hier sind nun zwei Auffassungen möglich:

Das Sulfat kann entweder ein saures Salz sein, oder es ist ein neutrales Salz einer zweisäurigen Base.

Der Umstand, daß es auch gelungen ist, ein Biacetat der Base zu isolieren, hat mich dazu geführt, das Dianilindandion

als eine zweisäurige Base anzusprechen. Das Bisulfat kann in absolutem Alkohol umkristallisiert werden. Es besitzt kein Kristallwasser.

In Wasser suspendiert oder in wäßrigem Alkohol gelöst kann dieses Bisulfat allmählich in das Monosulfat der Base umgesetzt werden. Auch dieses Verfahren kann zur Herstellung von Monosulfat verwendet werden.

Analyse.

0,1160 g Substanz ergaben 0,2715 g CO_2 und 0,0514 g H_2O
0,1399 g Substanz ergaben 0,4 ccm N (734 mm 22°)
0,1030 g Substanz ergaben 0,0616 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2H_2SO_4$	Gefunden
63,9 % C	63,8 % C
4,6 % H	4,9 % H
7,1 % N	7,3 % N
24,4 % SO_4	24,6 % SO_4

Acetate des Dianilindandions.

Schließlich wurde noch versucht, Acetate dieses Dianilindandions herzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde zu der alkoholischen Lösung der Base wäßrige, verdünnte Essigsäure hinzugegeben, die Lösung nach starker Verdünnung mit Wasser filtriert und mit konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt. Hierdurch schied sich ein orangeroter, in wohlausgebildeten Nadeln kristallisierender Körper aus. Die Kristallform des Körpers gleicht der der freien Base, wenn sie aus verdünntem Alkohol ausfällt. Durch Umkristallisieren in Alkohol wird die reine, wasserhaltige Base mit dem Schmelzpunkt 181° erhalten.

Versetzt man aber die ätherische Lösung der getrockneten, wasserfreien Base mit wenig Eisessig, so fällt nach mehrtägigem Stehen aus der Lösung ein in schönen, derben, dunkelroten Nadeln kristallisierendes Acetat, das, mit absolutem Äther gewaschen und rasch getrocknet, als ein Diacetat der Base erkannt wurde.

Das Salz ist kristallwasserfrei und hydrolysiert besonders rasch.

Das Salz löst sich wie die übrigen Salze der Base leicht in Alkohol und Aceton. In wasserhaltigen Lösungsmitteln zersetzt es sich. In indifferenten Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, ist es unlöslich.

Analyse.

0,1332 g Substanz ergaben 0,3521 g CO_2 und 0,0659 g H_2O
0,1114 g Substanz ergaben 0,2925 g CO_2 und 0,0638 g H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2(C_2H_4O_2)_2$	Gefunden	
72,1 % C	72,1 % C	71,6 % C
5,8 % H	5,5 % H	6,4 % H
6,7 % N	—	—

Überführung des Monoanilindandions in Bindonanil.

Bei Besprechung der Eigenschaften des Monoanilindandions wurde bereits der leichte Übergang des Körpers in Bindonanil erwähnt. Ich habe diese Reaktion genau studiert und gefunden, daß der Übergang fast quantitativ ist, wenn man zwei Moleküle Monoanilindandion in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Salzsäure erhitzt.

Bei der Reaktion spaltet sich also Anilin unter gleichzeitiger Kondensation zweier Moleküle ab.

In einem Kölbchen wurden 0,44 g Monoanilindandion in 50 ccm Alkohol gelöst und zur Lösung 10 ccm $\frac{n}{10}$ HCl titriert. Wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft, so bleibt im Kölbchen das blaue Liebermannsche Bindonanil zurück. Neben diesem hat sich allerdings (wahrscheinlich infolge des Eindampfens) eine kleine Menge Dianilindandionchlorhydrat gebildet.

Um das nachzuweisen, verfährt man folgendermaßen:

Man nimmt den Rückstand in 20 ccm Alkohol auf, verdünnt die Lösung mit 30 ccm Wasser und schüttelt nun mit wenig Äther die alkoholisch-wäßrige Lösung aus. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird tiefblau. Sie enthält das Liebermannsche

Bindonanil teilweise gelöst, teilweise suspendiert. In der wäßrigen, alkoholischen Lösung bleibt das Chlorhydrat des Dianilindandions mit roter Farbe zurück. Durch wiederholtes Ausschütteln des Äthers mit saurem Wasser, das mit etwas Alkohol versetzt ist, kann man das Dianilindandion völlig vom Liebermannschen Bindonanil trennen.

In besonders rascher Weise wird der Übergang vom Monoanilindandion in Bindonanil erzielt, wenn man eine Alkohol- oder Acetonlösung des Körpers in der Kälte mit viel überschüssiger wäßriger Mineralsäure versetzt.

Löst man endlich Monoanilindandion in alkoholischer Salzsäure, so entsteht eine schwachgelbe Lösung, die das Salz des Monoanilindandions (oder schon des Liebermannschen Bindonanils) enthält. Versetzt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet ich augenblicklich Bindonanil aus.

Abspaltung des Anilidorestes vom Monoanilindandion.

Gibt man zu in Wasser aufgeschlemmtem Monoanilindandion überschüssige, wäßrige Salzsäure und erhitzt einige Zeit am Wasserbade, so entsteht nach vorübergehender, teilweiser Bildung von Bindonanil schließlich Indandion neben Bindon. Die beiden Körper sind mit Äther voneinander trennbar.

Überführung von Dianilindandion in Bindonanil.

Auch Dianilindandion kann in Bindonanil übergeführt werden: wenn ein Salz des Dianilindandions mit sehr verdünnter Essigsäure oder mit viel Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Eine fast vollständige Umwandlung wurde bei längerem Kochen von zwei Molekülen Dianilindandion mit genau drei Molekülen Salzsäure erzielt.

Es wurden 0,6 g Dianilindandionhydrochlorid mit 3 ccm $\frac{n}{10}$ Salzsäure und 200 ccm Wasser 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt war Bindonanil, nur ganz geringe Mengen Dianilindandion bleiben unverändert. Die Umwandlung wird um so vollständiger, in je verdünnterer Lösung

man arbeitet. Das entstehende Anilinsalz scheint in gewisser Konzentration wieder spaltend auf Bindonanil einzuwirken.

Abspaltung der Anilidoreste von Dianilindandion.

Erhitzt man ein Salz des Dianilindandions mit überschüssiger (beträchtlich mehr als 3 Moleküle), verdünnter, wäßriger Mineralsäure auf dem Wasserbade, bis die rote Farbe verschwunden ist, so werden die Anilidoreste abgespalten und es entsteht Indandion bezw. Bindon.

Die Abspaltung ist in 20—30 Minuten beendet.

Reduktion des Bindons.

(Dihydrobindon.)

Zur Reduktion des Bindons löste ich Bindon in verdünntem, wäßrigem Ammoniak. Die filtrierte, blaurote Lösung wurde alsdann mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur versetzt.

Dabei macht die rote Farbe der Lösung bald einer orangegelben Färbung Platz. Die völlig reduzierte Lösung wird nun in mit Eisstücken gekühlte, überschüssige Salzsäure unter ständigem Umrühren einfiltriert. Es scheidet sich hierbei das Reduktionsprodukt in weißen, voluminösen Flocken ab. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das getrocknete Reduktionsprodukt wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst. Nach dem Filtrieren der Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Reduktionsprodukt in schönen gelblich-weißen Nädelchen ab. In Chloroform ist das Reduktionsprodukt besonders leicht löslich. Zur Reinigung versetzt man am besten eine Lösung in wenig Chloroform mit Alkohol und verdampft das Chloroform auf dem Wasserbade unter teilweisem Ergänzen des Alkohols. Nach dem Verjagen des Chloroforms nimmt man vom Wasserbad und läßt erkalten. Es scheidet sich aus dem Alkohol rasch das schön kristallisierte Reduktionsprodukt aus.

Das Dihydrobindon stellt fast weiße Nadeln dar, welche bei 154° schmelzen und in Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol,

Eisessig leicht löslich sind. In Äther sind sie schwerer löslich. In Lösung zersetzt sich das Dihydrobindon bald unter Bildung brauner Harzmassen. Es ist daher notwendig, beim Umkristallisieren sehr konzentrierte Lösungen zu verwenden, damit sich der Körper rasch daraus ausscheidet. In Wasser und Petroläther ist Dihydrobindon unlöslich.

In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit orangegelber Farbe. Die Lösung des Dihydrobindons in konzentrierter Schwefelsäure ist purpurrot.

Analyse.

0,1015 g Substanz ergaben 0,2911 g CO_2 und 0,0354 g H_2O
0,1746 g Substanz ergaben 0,4996 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_3$	Gefunden
78,3 % C	78,2 % C 78,0 % C
4,3 % H	4,5 % H 4,5 % H.

Monophenylhydrazon des Dihydrobindons.

Zur Darstellung des Monophenylhydrazons des reduzierten Bindons löste ich 2 g reduziertes Bindon (1 Mol.) in 10 g Chloroform und gab 0,783 g Phenylhydrazin (1 Mol.) und etwa 30 ccm Alkohol zu. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade beginnen sich in 10—15 Minuten bei nicht zu großer Verdünnung Kristalle abzuscheiden. Die Reaktion ist alsdann beendet. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich das Monophenylhydrazon in schönen, gelben Kristallen ab.

Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Körpers mit Alkohol wird er bei 40° 10—12 Stunden getrocknet. Dieses Trocknen hat sich als notwendig erwiesen, weil der Körper sehr leicht Chloroform zurückhält. Nach 4 Monaten zeigte der im Exsikkator getrocknete Körper noch Isonitrilreaktion, die der chloroformfreie Körper nicht gibt.

Um der Verunreinigung mit Chloroform aus dem Wege zu gehen, wurde später der aus Chloroformalkohol dargestellte Körper aus Benzolalkohol umkristallisiert.

Alle so hergestellten Monophenylhydrazone enthalten, wie die Analyse zeigt, ein Molekül Kristallalkohol. Beim Versuch,

diesen Kristallalkohol durch stärkeres Erwärmen zu entfernen, zersetzt es sich. Das Monophenylhydrazon mit Kristallalkohol kristallisiert in goldgelben, vierseitigen Prismen mit beiderseits aufgesetzten schiefen Pyramiden. Sind die Kristalle kleiner, so erscheinen sie als lange, dünne Prismen. Das Produkt schmilzt unscharf zwischen 130 und 150°. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, Aceton, schwerer in Alkohol, fast nicht in Äther. Unlöslich ist es in Wasser und Petroläther.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit ähnlicher, purpurroter Farbe aufgenommen, wie das reduzierte Bindon selbst.

Analysen.

0,0908 g	Substanz	ergaben	0,2524 g	CO_2	und	0,0498 g	H_2O	
0,1599 „	„	„	0,4420 „	„	„	0,0868 „	„	
0,1172 „	„	„	0,3264 „	„	„	0,0656 „	„	
0,1336 „	„	„	0,3688 „	„	„	0,0712 „	„	
0,1342 „	„	„	0,3723 „	„	„	0,0742 „	„	
0,1702 „	„	„	11 ccm N	(738 mm	19°)			
0,1576 „	„	„	9,4 „	„	(728 „	20°)		

Berechnet für $C_{26}H_{24}O_3N_2$

75,7% C 5,9% H 6,8% N.

Gefunden.

75,8% C	75,4% C	75,9% C	75,2% C	75,8% C
6,1% H	6,0% H	6,2% H	5,9% H	6,1% H
7,2% N	6,5% N	—	—	—

Die Analysen stammen von Substanzen, die teils aus Chloroformalkohol, teils aus Benzolalkohol umkristallisiert wurden.

Kristallisiert man das alkoholhaltige Monophenylhydrazon in Benzol in der Weise um, daß man die Benzollösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, um den Alkohol zu vertreiben, so kristallisiert ein neuer Körper in fast weißen, sehr feinen Nädelchen aus dem Benzol. Aus konzentrierter Lösung ausgeschieden, bilden diese eine verfilzte Masse, die sich kegelförmig aus der Flüssigkeit erhebt.

Wird die Benzollösung lange genug gekocht, um allen Alkohol zu vertreiben, so kristallisiert der Körper sogleich einheitlich und analysenrein.

Der neue Körper ist das reine Monophenylhydrazon des Dihydrobindons ohne Alkohol. Durch Umkristallisieren aus alkoholhaltigen Lösungen nimmt es wieder ein Molekül Kristallalkohol auf und wird wieder gelb. Eine der oben angeführten Analysen rührt von einem alkoholhaltigen Monophenylhydrazon her, welches aus alkoholfreiem Monophenylhydrazon hergestellt wurde. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim alkoholhaltigen Produkt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ebenfalls mit purporroter Farbe. Es schmilzt unscharf zwischen 100 und 115°.

Analyse.

0,1178 g Substanz ergaben 0,3406 g CO_2 und 0,0501 g H_2O
0,1285 g Substanz ergaben 0,3730 g CO_2 und 0,0560 g H_2O

Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2N_2$	Gefunden	
78,7 % C	78,7 % C	79,1 % C
4,9 % H	4,7 % H	4,8 % H.
7,6 % N		

Diphenylhydrazon des Dihydrobindons.

Werden 2 g reduziertes Bindon in wenig Chloroform gelöst und mit 2,8 g Phenylhydrazin (4 Mol.) und etwas Alkohol auf dem Wasserbade einige Minuten erhitzt, so entsteht das Diphenylhydrazon des Dihydrobindons.

Die Reaktion verläuft glatter, wenn man dem Reaktionsgemisch etwas Eisessig zusetzt.

Beim Erkalten der Flüssigkeit kristallisiert das Diphenylhydrazon in prächtigen, langen, haarförmigen Nadeln aus. Um schön kristallisierte, analysenreine Substanz zu erzielen, wird es am besten in Benzol unter Zugabe von etwas Alkohol umkristallisiert.

Das Diphenylhydrazon löst sich leicht in Chloroform, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol, fast nicht in Äther. Unlöslich ist es in Petroläther und Wasser.

In alkalischem Alkohol löst es sich leicht mit gelber Farbe. Die Lösung zersetzt sich rasch. Aus der frisch bereiteten

Lösung wird durch Säuren das Diphenylhydrazon unverändert gefällt. Der Körper zersetzt sich bei ca. 200°, ohne zu schmelzen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit zunächst brauner, dann tiefgrüner Farbe.

Analyse.

0,2260 g Substanz ergaben 0,6498 g CO_2 und 0,1116 g H_2O
0,1984 g Substanz ergaben 0,5688 g CO_2 und 0,0956 g H_2O
0,1532 g Substanz ergaben 16,6 ccm N (738 mm 19°).

Berechnet für $C_{30}H_{24}ON_4$	Gefunden	
78,9% C	78,4% C	78,2% C
5,3% H	5,5% H	5,4% H
12,3% N	12,1% N	

Methylierung des Bindons.

Das rote Methylbindon der Enolform wird am besten nach E. Hoyers Vorschrift durch Veresterung des Bindons mit Methylalkohol mittels trocknem Salzsäuregas hergestellt.

Bei der Darstellung des gelben C-Methylbindons habe ich folgende Methode als die ergiebigste gefunden:

Erhitzt man 2,7 g (1 Mol.) Bindon mit 1,1 g (2 Mol.) KOH und 2,9 g (2 Mol.) Jodmethyl in 25 ccm Methylalkohol im Einschlußrohr 4—5 Stunden auf 100°, so wird die zunächst purpurrote Flüssigkeit braunrot.

Nach dem Öffnen des Rohres wird die fast neutrale Flüssigkeit mit viel stark verdünntem, wäßrigem Alkali versetzt und filtriert. Auf dem Filter bleiben geringe Mengen Triindon neben wenig harzigen Massen zurück. In Lösung geht alles C-Methylbindon.

Das reinrote Filtrat wird angesäuert und der sich ausscheidende gelbe Niederschlag abfiltiert.

Nach dem Trocknen des Rohproduktes wird es in möglichst wenig Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung mit Methylalkohol versetzt. In wenigen Minuten kristallisiert auf diese Weise das C-Methylbindon in langen, konzentrisch angeordneten Nadeln aus.

Man erhält auf diese Weise 75—80% vom angewandten

Bindon als Rohprodukt und etwa 30—40% reines, gelbes C-Methylbindon.

Bei Anwendung von nur 1 Molekül KOH und einem Molekül Jodmethyl auf 1 Molekül Bindon fand ich das Reaktionsgemisch stets mit erheblichen Mengen Methylbindonäther gemischt, so daß die Ausbeute an gelbem C-Methylbindon wesentlich beeinträchtigt wurde.

Das Methylbindon der Enolform kann vom C-Methylbindon durch Kristallisation nicht getrennt werden.

Das Methylbindon der Ketoform kristallisiert in schönen, derben Nadeln. Es löst sich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton, weniger leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Unlöslich ist es in Petroläther und Wasser.

Mit Alkalien bildet es Salze, die sich in Alkohol und Wasser mit reinroter Farbe lösen. Eine solche Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. Beim Ansäuern scheidet sich wieder C-Methylbindon unverändert aus.

Es schmilzt bei 183—184°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich kalt mit gelber Farbe auf.

Analyse.

0,1046 g Substanz ergaben 0,3023 g CO_2 und 0,0372 g H_2O
0,1647 g Substanz ergaben 0,4747 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{12}O_3$	Gefunden	
79,1% C	78,8% C	80,0% C
4,2% H	4,0% H	4,1% H.

Reaktionsprodukte von Bindon und Methylbindon mit Ammoniak.

Ammonsalz des C-Methylbindons.

Eine alkoholische Lösung von C-Methylbindon wird mit etwa der gleichen Menge Äther versetzt und in die Flüssigkeit trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Nach dem Sättigen der Lösung mit Ammoniak wird die reinrote Flüssigkeit, in der sich bereits ein Teil Ammoniumsalz abgeschieden hat, zur Kristallisation beiseite gestellt. Nach mehreren Stunden wird, event. nach Zusatz von

noch mehr Äther, der schön kristallisierte Niederschlag abfiltriert und mit einer Mischung von Alkohol und Äther nachgewaschen. Das so entstandene Ammonsalz des C-Methylbindons stellt braunrote bis schwarzrote, schön ausgebildete Prismen dar. Es löst sich in Alkohol, weniger gut in Wasser, nicht in Äther.

Das Salz zeigt alle Eigenschaften eines Ammonsalzes. Mit Alkali versetzt gibt es Ammoniak ab.

Analyse.

0,1737 g Substanz ergaben 7,2 ccm N (735 mm 19°).

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3N$	Gefunden
4,6% N	4,6% N.

Ammonsalz des Bindons.

In derselben Weise wie vom C-Methylbindon stellt man auch vom Bindon selbst das Ammonsalz her. Nur daß man beim Bindon in eine Aufschlemmung des gut gepulverten Bindons in Alkohol Ammoniak einleitet und Äther erst der filtrierten Lösung des Ammonsalzes zufügt.

Auf diese Weise wird auch hier ein schön kristallisiertes, fast schwarz aussehendes Ammonsalz in Prismen gewonnen.

Es löst sich in Wasser, Alkohol nicht in Äther.

Analyse.

0,1968 g Substanz ergaben 8,5 ccm N (787 mm 17°).

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3N$	Gefunden
4,8% N	4,8% N.

Ammoniakderivat des Methylbindonäthers.

Wie C-Methylbindon und Bindon, so addiert auch der Hoyersche Methylbindonäther Ammoniak.

Löst man ihn in Äther, versetzt mit Methylalkohol und leitet Ammoniakgas in die Flüssigkeit, so entsteht zunächst eine rote Lösung.

Die mit Ammoniak gesättigte Lösung ließ ich alsdann mehrere Stunden stehen. Durch Durchsaugen eines kräftigen Luftstromes verjagte ich dann das überschüssige Ammoniak. Durch Zusatz von Äther fällt aus der Flüssigkeit nach längerem

Stehen ein neuer Körper aus. Er bildet prächtig kristallisierende Prismen von fast schwarzer Farbe mit metallischem Glanze.

Die abfiltrierten Prismen lösen sich in Alkoholäther mit blauvioletter Farbe.

Die Substanz ist kein Ammonsalz, sondern ein Körper amphoterer Natur.

In alkoholischem Kali löst er sich ohne Ammoniakentwicklung mit orangegelber Farbe. In indifferenten Lösungsmitteln suspendiert oder gelöst, wird durch Salzsäuregas ein hellgelbes Chlorid erhalten. Aus beiden Salzen kann das Ammoniakmethylbindon unverändert regeneriert werden.

Der Körper ist sehr beständig. Die alkalische Lösung kann zum Kochen erhitzt werden, ohne daß der Körper zersetzt wird. Erst bei längerem Erhitzen wird die orangegelbe Lösung langsam dunkelrot und enthält dann das Salz des Bindons. Auch in konzentrierter Schwefelsäure, in der sich der Körper mit hellgelber Farbe und Salzbildung löst, kann er längere Zeit auf 100° erhitzt werden, ohne vollständig zersetzt zu werden. Setzt man zu dieser Lösung wenig Wasser, so scheidet sich das Sulfat des violetten Körpers in hellgelben Nadeln ab. Durch mehr Wasser wird das Sulfat wieder hydrolisiert. Die Erscheinung ist sehr charakteristisch. Die anfangs gelbe Ausscheidung wird durch mehr Wasser schmutzigviolett und löst sich dann in Alkohol mit der intensiv blauvioletten Farbe des Ammoniakadditionsproduktes.

Eine alkalische, orangegelbe Lösung des Ammoniakmethylbindons wird durch Kohlensäure schnell violettblau. Auch die Kohlensäure der Luft bewirkt sehr rasch eine Zersetzung des Salzes. Wird die schwach alkalische Lösung des Körpers auf Filtrierpapier gegossen, so wird die zuerst gelbe, befeuchtete Stelle sehr schnell vom Rande her violett gefärbt.

Der Körper ist also eine sehr schwache Säure. Auch die basische Natur ist nicht stark ausgeprägt.

Das Hydrochlorid zersetzt sich an der Luft rasch, und es gelingt nur äußerst schwer, ein analysenreines Salz herzustellen.

Sehr interessant ist die Erscheinung, daß der Körper sich in indifferenten Lösungsmitteln mit anderer Farbe löst wie in

chemisch aktiven Substanzen. In Benzol, Toluol, Xylol ist er in geringer Menge mit rotvioletter Farbe löslich. Die Farbe dieser Lösung schlägt sofort in Blauviolett um, wenn man etwas Alkohol zusetzt.

Blauviolett löst sich der Körper außer in Alkohol auch in Aceton, Eisessig, Nitrobenzol, wenig auch in Äther. Unlöslich ist er in Petroläther und Wasser.

Zur Reinigung des violetten Ammoniakmethylbindons, das hauptsächlich durch das Ammonsalz des Triindons verunreinigt ist, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Der Körper wurde in Aceton gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fällt etwas Triindon aus. Das in Lösung bleibende Ammoniakmethylbindon wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag recht gut ausgewaschen und getrocknet. Das getrocknete Rohprodukt wird nun in Nitrobenzol umkristallisiert.

Analyse.

0,1648 g Substanz ergaben 0,4512 g CO_2 und 0,0712 g H_2O
0,1945 g Substanz ergaben 0,5327 g CO_2 und 0,0851 g H_2O
0,1570 g Substanz ergaben 0,4290 g CO_2 und 0,0656 g H_2O
0,1762 g Substanz ergaben 7,6 ccm N (724 mm 18,5°)
0,1304 g Substanz ergaben 6,0 ccm N (724 mm 22°)

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3N$	Gefunden		
74,7 % C	74,7 % C	74,7 % C	74,5 % C
4,9 % H	4,8 % H	4,9 % H	4,7 % H
4,6 % N	4,7 % N	5,0 % N	—

Hydrochlorid des Ammoniakmethylbindons.

Schlemmt man das violette Ammoniakmethylbindon in absolutem Äther auf und leitet gasförmige Salzsäure in die Flüssigkeit, so entsteht ein gelblichweißes Hydrochlorid.

Der Körper wurde in einem Neubauer-Tiegel abgesaugt und einige Minuten bei ca. 80° getrocknet. Er wurde nach mehrtägigem Stehen über Natronkalk analysiert. Das Hydrochlorid verliert hierbei leicht etwas Salzsäure, indem es allmählich eine dunklere Farbe annimmt. Die Analysen sind deshalb nie über-

einstimmend ausgefallen. Der Chlorgehalt wurde stets um 1—2% zu niedrig gefunden.

Acetylierung des Ammoniakmethylbindonäthers.

Kocht man den violetten Ammoniakmethylbindonäther in Essigsäureanhydrid, bis die blaue Farbe einer roten Platz gemacht hat, so fällt aus dem Essigsäurehydrid nach dem Erkalten auf Zusatz von Alkohol oder Äther ein neuer braunroter Körper aus, der das Acetylderivat des violetten ist.

Das Acetylprodukt ist mit karmoisinroter Farbe löslich in Aceton, Eisessig und Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Toluol, ganz unlöslich in Petroläther und Wasser.

Es löst sich unter Zersetzen in alkoholischem Kali. Dabei entsteht eine orangegelbe Lösung, welche der alkalischen Lösung des violetten Ammonkörpers gleicht, vielleicht auch mit ihr identisch ist.

Durch Ansäuern wird ein violetter Körper vom Aussehen des ursprünglichen Ammoniakmethylbindonäthers gebildet. Ob dieser Körper mit dem Ammoniakmethylbindonäther identisch ist, wurde nicht festgestellt. Es ist unwahrscheinlich, da die Analyse des Körpers auf eine Abspaltung von Methylalkohol und gleichzeitiger Acetylierung schließen läßt.

Das Acetylprodukt kristallisiert aus Nitrobenzol in braunroten, gut ausgebildeten Nadeln, die sich beim Erhitzen bei 270° ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzen.

Analyse.

0,1022 g Substanz ergaben 0,2834 g CO_2 und 0,0367 g H_2O
0,1646 g Substanz ergaben 0,4602 g CO_2 und 0,0614 g H_2O
0,1261 g Substanz ergaben 4,8 ccm N (727 mm 22°)

Berechnet für		Gefunden	
$C_{21}H_{15}O_3N$	$C_{20}H_{13}O_3N$		
76,6% C	75,9% C	76,2% C	75,6% C
4,6% H	4,1% H	4,2% H	4,0% H
4,2% N	4,4% N	4,1% N	

Einwirkung von Eisessig auf Ammoniakmethylbindonäther.

Das Ammoniakmethylbindon löst sich mit schön blauvioletter Farbe in heißem Eisessig. Läßt man aber eine solche Lösung mehrere Tage stehen oder erhitzt sie einige Stunden auf dem Wasserbade, so wird die Lösung mißfarbig violett. Gleichzeitig scheidet sich aus der Lösung ein fast schwarzer Körper in schön ausgebildeten rhombischen Tafeln aus. Dieser Körper ist eine neue Säure (I), die stickstofffrei ist und sich in alkalischem Alkohol mit indigoblauer Farbe löst. Dieser Körper ist, trotzdem er schön kristallisiert, nicht rein erhalten worden. Unter dem Mikroskope ist er als nicht einheitlich zu erkennen. Er ist durchsetzt von rotbraunen Nädelchen, die ein Zersetzungsprodukt des rhombischen Körpers sind. Beim Erhitzen der blauen alkalischen Lösung der Säure sowie bei allen Lösungs- und Kristallisationsversuchen bilden sich die genannten rotbraunen Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure (I) mit grüner Farbe. Erhitzt man diese Lösung einige Zeit auf etwa 100°, so geht die grüne Farbe in Rot mit blauer Fluoreszenz über. Diese Farbe ist der Lösung der obigen rotbraunen Nadeln eigen. In konzentrierter Schwefelsäure wird also die Säure (I) fast vollständig in einen neuen Körper umgesetzt, der beim Verdünnen aus der Lösung in voluminösen Flocken ausfällt.

Noch am reinsten ist die Säure (I) erhalten worden durch das Lösen des violetten Ammoniakmethylbindonäthers in Nitrobenzol und Versetzen der Lösung mit Eisessig. Nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich die neue Säure (I) in ziemlich reinem Zustande ausgeschieden. Sie wurde nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Äther und Trocknen analysiert und lieferte folgende Werte:

0,1188 g Substanz ergaben 0,3552 g CO_2 und 0,0468 g H_2O
0,1716 g Substanz ergaben 0,5050 g CO_2 und 0,0602 g H_2O
0,1048 g Substanz ergaben 0,3114 g CO_2 und 0,0346 g H_2O
0,0902 g Substanz ergaben 0,2670 g CO_2 und 0,0294 g H_2O

Berechnet für $C_{36}H_{18}O_5$		Gefunden		
81,5 % C	81,5 % C	80,3 % C	81,0 % C	80,7 % C
3,4 % H	4,4 % H	3,9 % H	3,7 % H	3,6 % H

Aus der Säure (I) entsteht, wie schon erwähnt, leicht ein neuer Körper, der gut zu isolieren ist. Er entsteht, wenn man die Säure (I) längere Zeit mit Pyridin kocht, wenn man die alkalische Lösung der Säure längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, oder wenn man diese Säure mit konzentrierter Schwefelsäure eine Zeitlang auf 100° erwärmt und den Körper dann mit Wasser ausfällt.

Der neue indifferente Körper kann aus Nitrobenzol oder Chloroform umkristallisiert werden; er bildet dann feine, gelbrote bis braunrote Nädelchen, die nicht unter 300° schmelzen.

Analyse.

0,1383 g Substanz ergaben 0,4242 g CO_2 und 0,0428 g H_2O
0,1022 g Substanz ergaben 0,3138 g CO_2 und 0,0341 g H_2O

Berechnet für $C_{36}H_{16}O_4$	Gefunden	
84,4 % C	84,6 % C	83,7 % C
3,1 % H	3,4 % H	3,7 % H.

Auch aus Bindon kann man zu Körpern gelangen, die der Säure (I) und dem Körper (II) entsprechen.

Erhitzt man 5 g Bindon in 200 ccm Eisessig mit 20 g Ammoniumacetat auf dem Wasserbade, so wird die Flüssigkeit bald blauviolett und bei fortgesetztem Erwärmen immer dunkler. Aus ihr wird schließlich nach mehrstündigem Erhitzen durch Zusatz von Wasser ein schmutzigvioletter Niederschlag gefällt. Durch kaltes Aceton wird ein Körper, der der Säure (I) ähnlich oder mit ihm identisch ist, aus dem unveränderten Bindon ausgezogen.

Die filtrierte Acetonlösung wird nun nach dem Ansäuern (um das reichlich vorhandene Triindon zu entfernen) wieder mit Wasser gefällt und man erhält so einen Körper, der sich in Alkali ebenfalls blau löst wie Säure (I) und überhaupt alle Reaktionen der Säure (I) gibt. In kristallisiertem Zustand konnte der Körper jedoch nicht erhalten werden. Auch ist es nicht gelungen, ihn irgendwie zu reinigen. Es konnte daher seine Identität mit Säure (I) nicht mit Bestimmtheit erkannt werden.

Außer dem blauen Alkalisalz hat der Körper mit Säure (I) die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gemeinsam.

Auch diese grüne Lösung geht beim Erwärmen in eine rote mit blauer Fluoreszenz über. Durch Verdünnen mit Wasser fällt auch hier ein rotbrauner Körper, der aus den gleichen Kristallisationsmitteln in gleicher Weise kristallisiert. Die Analysen dieses indifferenten Körpers stimmen mit denen überein, die der entsprechende Körper aus Ammoniakmethylbindonäther gibt.

Die Körper beider Herkunft sind also offenbar identisch.

Analyse.

0,1483 g Substanz ergaben 0,4518 g CO_2 und 0,0443 g H_2O
0,0980 g Substanz ergaben 0,3012 g CO_2 und 0,0302 g H_2O

Gefunden

83,1 % C 83,8 % C
3,3 % H 3,4 % H

Auch ein aus Benzalbindon erhaltener Körper hat Ähnlichkeit mit obiger Säure (I).

Suspendiert man 2 g Benzalbindon (Hoyer) in 50 ccm Äthylalkohol und leitet trocknes Ammoniakgas in die Flüssigkeit, so löst sich das Benzalbindon rasch. Die Flüssigkeit wird intensiv blau. Filtriert man die blaue Lösung in Wasser oder verdünnte Säure, so fällt durch Zersetzung des blauen Salzes eine violette Säure.

Läßt man aber die blaue Lösung einige Zeit stehen oder erhitzt sie kurze Zeit auf dem Wasserbade, so wird sie bald fast vollständig farblos. Es fällt aus der Lösung ein gelber Körper, der in seinen Eigenschaften an Tribenzoylenbenzol erinnert. Die Analyse eines so erhaltenen Tribenzoylenbenzols gab jedoch für Kohlenstoff zu niedere Werte.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.